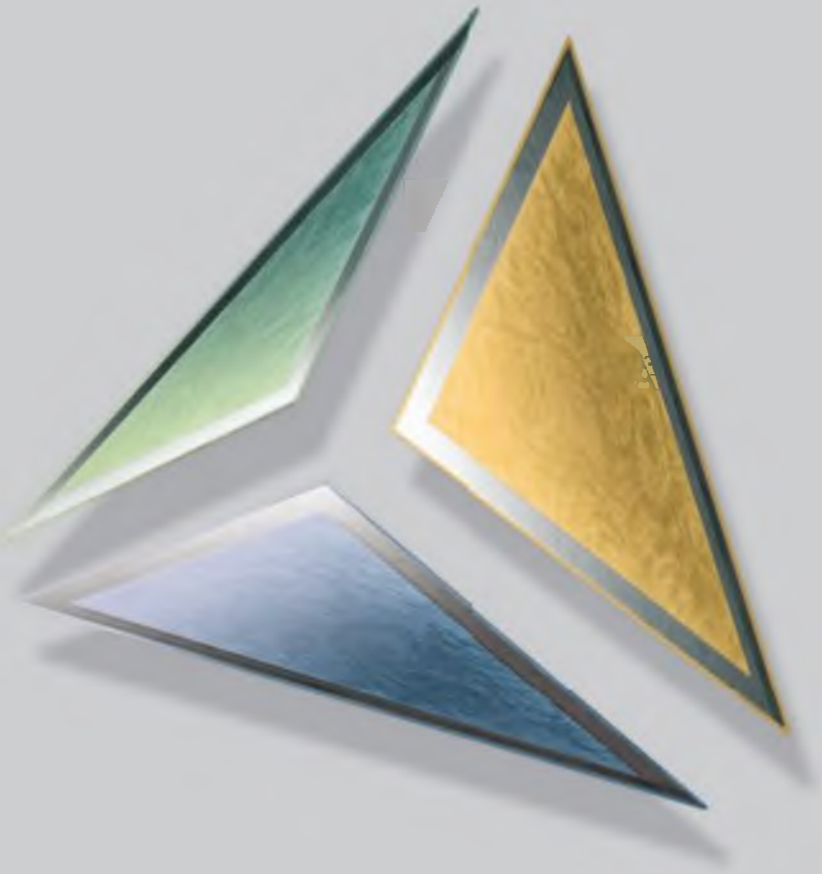


QUÍMICA
LA CIENCIA CENTRAL
decimoprimera edición

BROWN LEMAY BURSTEN MURPHY

PEARSON Prentice Hall®

Tabla periódica de los elementos

Grupos principales — Metales de transición — Grupos principales

	1A[a] 1	2A 2	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8	8B 9	8B 10	1B 11	2B 12	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1	1 **H** 1.00794																	2 **He** 4.002602
2	3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.012182											5 **B** 10.811	6 **C** 12.0107	7 **N** 14.0067	8 **O** 15.9994	9 **F** 18.998403	10 **Ne** 20.1797
3	11 **Na** 22.989770	12 **Mg** 24.3050											13 **Al** 26.981538	14 **Si** 28.0855	15 **P** 30.973761	16 **S** 32.065	17 **Cl** 35.453	18 **Ar** 39.948
4	19 **K** 39.0983	20 **Ca** 40.078	21 **Sc** 44.955910	22 **Ti** 47.867	23 **V** 50.9415	24 **Cr** 51.9961	25 **Mn** 54.938049	26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.933200	28 **Ni** 58.6934	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.39	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.64	33 **As** 74.92160	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.80
5	37 **Rb** 85.4678	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.90585	40 **Zr** 91.224	41 **Nb** 92.90638	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** [98]	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.90550	46 **Pd** 106.42	47 **Ag** 107.8682	48 **Cd** 112.411	49 **In** 114.818	50 **Sn** 118.710	51 **Sb** 121.760	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.90447	54 **Xe** 131.293
6	55 **Cs** 132.90545	56 **Ba** 137.327	71 **Lu** 174.967	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.9479	74 **W** 183.84	75 **Re** 186.207	76 **Os** 190.23	77 **Ir** 192.217	78 **Pt** 195.078	79 **Au** 196.96655	80 **Hg** 200.59	81 **Tl** 204.3833	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.98038	84 **Po** [208.98]	85 **At** [209.99]	86 **Rn** [222.02]
7	87 **Fr** [223.02]	88 **Ra** [226.03]	103 **Lr** [262.11]	104 **Rf** [261.11]	105 **Db** [262.11]	106 **Sg** [266.12]	107 **Bh** [264.12]	108 **Hs** [269.13]	109 **Mt** [268.14]	110 **Ds** [281.15]	111 **Rg** [272.15]	112 [277]	113 [284]	114 [289]	115 [288]	116 [292]		118 [294]

*Serie de los lantánidos	57 ***La** 138.9055	58 **Ce** 140.116	59 **Pr** 140.90765	60 **Nd** 144.24	61 **Pm** [145]	62 **Sm** 150.36	63 **Eu** 151.964	64 **Gd** 157.25	65 **Tb** 158.92534	66 **Dy** 162.50	67 **Ho** 164.93032	68 **Er** 167.259	69 **Tm** 168.93421	70 **Yb** 173.04
†Serie de los actínidos	89 **†Ac** [227.03]	90 **Th** 232.0381	91 **Pa** 231.03588	92 **U** 238.02891	93 **Np** [237.05]	94 **Pu** [244.06]	95 **Am** [243.06]	96 **Cm** [247.07]	97 **Bk** [247.07]	98 **Cf** [251.08]	99 **Es** [252.08]	100 **Fm** [257.10]	101 **Md** [258.10]	102 **No** [259.10]

[a] Los rótulos que se encuentran en la parte superior de cada grupo (1A, 2A, etc.) se utilizan de forma común en Estados Unidos. Los rótulos que aparecen debajo de éstos (1, 2, etc.) son los recomendados por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC).

Los nombres y símbolos que corresponden a los elementos 112 y posteriores aún no se han decidido.

Los pesos atómicos entre corchetes corresponden a los isótopos más antiguos o más importantes de los elementos radiactivos.

Puede obtener más información en http://www.webelements.com.

Lista de elementos con sus símbolos y pesos atómicos

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	227.03[a]	Fósforo	P	15	30.973761	Plutonio	Pu	94	244.06[a]
Aluminio	Al	13	26.981538	Francio	Fr	87	223.02[a]	Polonio	Po	84	208.98[a]
Americio	Am	95	243.06[a]	Gadolinio	Gd	64	157.25	Potasio	K	19	39.0983
Antimonio	Sb	51	121.760	Galio	Ga	31	69.723	Praseodimio	Pr	59	140.90765
Argón	Ar	18	39.948	Germanio	Ge	32	72.64	Prometio	Pm	61	145[a]
Arsénico	As	33	74.92160	Hafnio	Hf	72	178.49	Protactinio	Pa	91	231.03588
Astato	At	85	209.99[a]	Hasio	Hs	108	269.13[a]	Radio	Ra	88	226.03[a]
Azufre	S	16	32.065	Helio	He	2	4.002602[a]	Radón	Rn	86	222.02[a]
Bario	Ba	56	137.327	Hidrógeno	H	1	1.00794	Renio	Re	75	186.207[a]
Berilio	Be	4	9.012182	Hierro	Fe	26	55.845	Rodio	Rh	45	102.90550
Berkelio	Bk	97	247.07[a]	Holmio	Ho	67	164.93032	Roentgenio	Rg	111	272.15[a]
Bismuto	Bi	83	208.98038	Indio	In	49	114.818	Rubidio	Rb	37	85.4678
Bohrio	Bh	107	264.12[a]	Iridio	Ir	77	192.217	Rutenio	Ru	44	101.07
Boro	B	5	10.811	Iterbio	Yb	70	173.04	Rutherfordio	Rf	104	261.11[a]
Bromo	Br	35	79.904	Itrio	Y	39	88.90585	Samario	Sm	62	150.36
Cadmio	Cd	48	112.411	Lantano	La	57	138.9055	Seaborgio	Sg	106	266[a]
Calcio	Ca	20	40.078	Laurencio	Lr	103	262.11[a]	Selenio	Se	34	78.96
Californio	Cf	98	251.08[a]	Litio	Li	3	6.941	Silicio	Si	14	28.0855
Carbono	C	6	12.0107	Lutecio	Lu	71	174.967	Sodio	Na	11	22.989770
Cerio	Ce	58	140.116	Magnesio	Mg	12	24.3050	Talio	Tl	81	204.3833
Cesio	Cs	55	132.90545	Manganeso	Mn	25	54.938049	Tantalio	Ta	73	180.9479
Circonio	Zr	40	91.224	Meitnerio	Mt	109	268.14[a]	Tecnecio	Tc	43	98[a]
Cloro	Cl	17	35.453	Mendelevio	Md	101	258.10[a]	Telurio	Te	52	127.60
Cobalto	Co	27	58.933200	Mercurio	Hg	80	200.59	Terbio	Tb	65	158.92534
Cobre	Cu	29	63.546	Molibdeno	Mo	42	95.94	Titanio	Ti	22	47.867
Criptón	Kr	36	83.80	Neodimio	Nd	60	144.24	Torio	Th	90	232.0381
Cromo	Cr	24	51.9961	Neón	Ne	10	20.1797	Tulio	Tm	69	168.93421
Curio	Cm	96	247.07[a]	Neptunio	Np	93	237.05[a]	Tungsteno	W	74	183.84
Darmstatio	Ds	110	281.15[a]	Niobio	Nb	41	92.90638	Uranio	U	92	238.02891
Disprosio	Dy	66	162.50	Níquel	Ni	28	58.6934	Vanadio	V	23	50.9415
Dubnio	Db	105	262.11[a]	Nitrógeno	N	7	14.0067	Xenón	Xe	54	131.293
Einstenio	Es	99	252.08[a]	Nobelio	No	102	259.10[a]	Yodo	I	53	126.90447
Erbio	Er	68	167.259	Oro	Au	79	196.96655	Zinc	Zn	30	65.39
Escandio	Sc	21	44.955910	Osmio	Os	76	190.23	[a,b]		112	277[a]
Estaño	Sn	50	118.710	Oxígeno	O	8	15.9994	[a,b]		113	284[a]
Estroncio	Sr	38	87.62	Paladio	Pd	46	106.42	[a,b]		114	289[a]
Europio	Eu	63	151.964	Plata	Ag	47	107.8682	[a,b]		115	288[a]
Fermio	Fm	100	257.10[a]	Platino	Pt	78	195.078	[a,b]		116	292[a]
Flúor	F	9	18.9984032	Plomo	Pb	82	207.2	[a,b]		118	294[a]

[a]Masa del isótopo más antiguo o más importante.
[b]Los nombres de los elementos 112 y posteriores aún no se han decidido.

MasteringCHEMISTRY

...el sistema de ejercicios y evaluaciones en línea más avanzado que usted encontrará para química

MasteringChemistry™ simula el entorno que un alumno encontraría en una asesoría con su profesor y proporciona útiles técnicas para resolver problemas. Ofrece a los estudiantes apoyo *individual* con retroalimentación específica, en función de sus errores, a través de medidas opcionales sencillas que se presentan en forma de cuadros de ayuda, los cuales han guiado a más del 85 por ciento de quienes consultan hacia la respuesta correcta. Asimismo, proporcionan créditos parciales, dan seguimiento a sus métodos y ofrecen cientos de caminos hacia las soluciones.

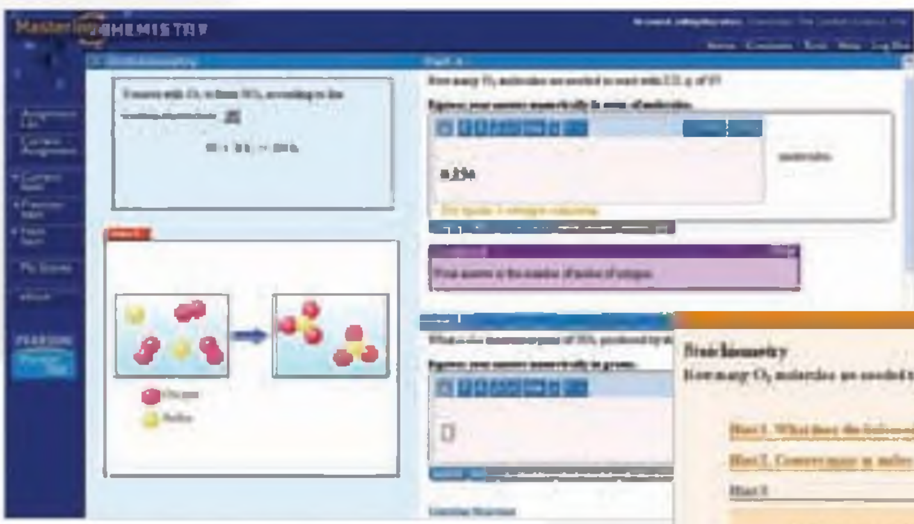
Características de MasteringChemistry…

Retroalimentación inmediata y *respuestas específicas* a interpretaciones erróneas comunes

MasteringChemistry no solo le indica al estudiante que ha cometido un error sino que le ayuda a identificar en *dónde* se equivocó.

Consejos y preguntas sencillas cuando lo necesiten

Cada estudiante recibe únicamente la ayuda que necesita, cuando lo requiere.



Biblioteca de ejercicios clasificados según su dificultad y duración

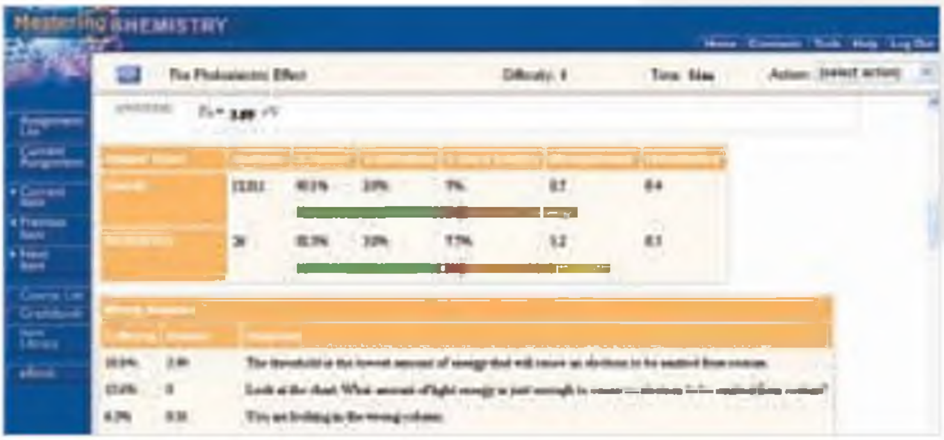
Conozca cuánto tiempo, en promedio, tardarán los estudiantes en completar una tarea, así como la dificultad relativa de cada problema.

El libro de calificaciones (Gradebook) es una poderosa herramienta muy fácil de utilizar que le ofrece…

Calificaciones de un vistazo—Identificación opcional por medio de colores de los estudiantes menos avanzados, así como de las tareas que representan mayor dificultad.

Detalles sobre el trabajo de cada estudiante—Vea las respuestas presentadas por cada alumno, las ayudas solicitadas y el tiempo invertido en cada sección del problema.

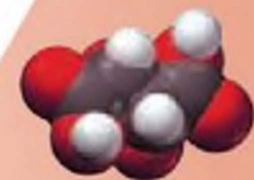
Trabajo en equipo—El resumen de tareas (Assignment Summary) muestra la dificultad relativa, el tiempo invertido, e incluso las respuestas incorrectas más comunes en cada ejercicio. Compare el rendimiento de sus estudiantes con el promedio del sistema, el cual es calculado a partir de las respuestas de estudiantes de todo el mundo.



Diagnóstico de un vistazo—Con un solo clic, las gráficas le muestran un resumen de los problemas más difíciles, la distribución de calificaciones e incluso el avance gradual de cada estudiante.

QUÍMICA

LA CIENCIA CENTRAL



Revisión técnica

MÉXICO

Irma Salgado Escobar
Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey
Campus Ciudad de México

Elizabeth Nieto Calleja
Gisela Hernández Millán
Myrna Carrillo Chávez
Norma Mónica López Villa
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Nancy Coromoto Martín Guaregua
Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

Alicia Blanco Aquino
Margarita Íñiguez García
Nely Ríos Donato
Teresita Guadalupe Ávalos Munguía
Universidad de Guadalajara

Virginia Estevane Ortega
Universidad Autónoma de Ciudad Juárez

Víctor Hugo Solís
Universidad de Navojoa

Jesús Manuel Barrón Hoyos
Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos (DIPA)
Universidad de Sonora

ARGENTINA

Susana F. Llesuy
Facultad de Farmacia y Bioquímica
Universidad de Buenos Aires

Ana Cecilia González Baró
Beatriz Susana Parajón Costa
Irma Lía Botto
Facultad Ciencias Exactas
Universidad Nacional de la Plata

COLOMBIA

Abraham Hadra Sauda
Fundación ideales–Gimnasio Santa Ana
Departamento de Química
Universidad de La Salle, Bogotá

Jorge Hernando Castañeda Lizarazo
Departamento de Química
Fundación Universidad de América, Bogotá

COSTA RICA

Cristian Saúl Campos Fernández
Escuela de Química
Universidad de Costa Rica

PUERTO RICO

Osvaldo Lamboy Martínez
Departamento de Ciencias Naturales
Universidad de Puerto Rico en Utuado

VENEZUELA

Carolina Pfaff
Departamento de Química
Universidad Central de Venezuela

Heinz Krentzien
Departamento de Química
Universidad Simón Bolívar de Caracas

DECIMOPRIMERA EDICIÓN

QUÍMICA

LA CIENCIA CENTRAL

Theodore L. Brown
University of Illinois at Urbana-Champaign

H. Eugene LeMay, Jr.
University of Nevada, Reno

Bruce E. Bursten
University of Tennessee, Knoxville

Catherine J. Murphy
University of South Carolina

Con la colaboración de

Patrick Woodward
The Ohio State University

Traducción

Laura Fernández Enríquez
Ingeniera Química
Universidad Autónoma Metropolitana

Revisión técnica

María Aurora Lanto Arriola
Profesora Titular de Química
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas
Instituto Politécnico Nacional

PEARSON Educación

México • Argentina • Brasil • Colombia • Costa Rica • Chile • Ecuador
España • Guatemala • Panamá • Perú • Puerto Rico • Uruguay • Venezuela

Datos de catalogación bibliográfica

BROWN, THEODORE L., cols.

Química, la ciencia central
Decimoprimera edición

PEARSON EDUCACIÓN, México, 2009

ISBN: 978-607-442-021-0
Área: Ciencias

Formato: 21 × 27.5 cm   Páginas: 1240

Authorized translation from the English language edition entitled *Chemistry: the central science*, 11 edition, by Theodore L. Brown, *et al.*, published by Pearson Education, Inc., publishing as Prentice Hall, Copyright © 2009. All rights reserved.
ISBN 978-0-13-600617-6

Traducción autorizada de la edición en idioma inglés titulada *Chemistry: the central science*, 11 edición, por Theodore L. Brown, *et al.*, publicada por Pearson Education, Inc., publicada como Prentice Hall, Copyright © 2009. Todos los derechos reservados.

Esta edición en español es la única autorizada.

Edición en español
Editor: Rubén Fuerte Rivera
e-mail: ruben.fuerte@pearsoned.com
Editor de desarrollo: Bernardino Gutiérrez Hernández
Supervisor de producción: Enrique Trejo Hernández

Edición en inglés
Editor in Chief, Science: Nicole Folchetti
Acquisitions Editor: Andrew Gilfillan
Associate Editor: Jennifer Hart
Project Manager: Donna Young
Editor in Chief, Development: Ray Mullaney
Development Editor: Karen Nein
Marketing Manager: Elizabeth Averbeck
Senior Operations Supervisor: Alan Fischer
Art Director: Maureen Eide
Assistant Art Director: Suzanne Behnke
Interior Design: John Christiana
Cover Design: Maureen Eide, John Christiana
Composition: Preparé, Inc.
Copy Editor: Marcia Youngman
Proofreader: Karen Bosch
Art Project Manager: Connie Long
Art Studio: Production Solutions
Production Manager/Illustration Art Director: Sean Hogan
Assistant Manager, Art Production: Ronda Whitson
Illustrations: Royce Copenheaver, Daniel Knopsnyder, Mark Landis
Editorial Assistant: Jonathan Colon
Production Assistant: Asha Rohra
Marketing Assistant: Che Flowers
Assessment Content Developer: Kristin Mayo
Lead Media Project Manager: Richard Barnes
Media Project Manager: Nicole Jackson
Assistant Managing Editor, Science: Gina M. Cheselka
Project Manager, Print Supplements: Ashley M. Booth
Manager, Visual Research: Beth Brenzel
Image Permission Coordinator: Debbie Hewitson
Photo Researcher: Truitt & Marshall

DECIMOPRIMERA EDICIÓN, 2009

ISBN 978-607-442-021-0

Impreso en México. *Printed in Mexico.*
1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 - 13 12 11 10

A nuestros estudiantes, cuyo entusiasmo y curiosidad frecuentemente nos inspiran, y cuyas preguntas y sugerencias algunas veces nos enseñan.

Agradecimientos

Pearson Educación agradece a los centros de estudios y profesores usuarios de esta obra por su apoyo y retroalimentación, elemento fundamental para esta nueva edición de *Química, la ciencia central*.

MÉXICO

Instituto Politécnico Nacional
ESIME Culhuacán
Christian Martínez
Jesús Manuel Acevedo
María Esther Nieto

Instituto Tecnológico Autónomo de México
Katina García Appendini

Instituto Tecnológico de Chihuahua
Antonio Treviño Ruiz
Bertha C. Manzanera Quintana
Javier Villanueva Sánchez

Instituto Tecnológico de Ciudad Juárez
José Manuel Ramírez Verdeja
Mayela Zapata
Rafael Gallardo Mota

Instituto Tecnológico de Toluca
Leticia Esperanza Colón Izquierdo

Instituto Tecnológico de Zacatepec
Alicia Guadarrama Castrejón
Ángel Sandoval Jacobo
Palemón Ocampo Silva

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Chihuahua
Carlos Meraz Molina

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Ciudad Juárez
Roberto Hurtado

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Querétaro
Araceli Florido Segoviano
María del Consuelo Valenzuela

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Monterrey
Marcelo Videa
Silvia Ponce

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Tampico
Laura Hinojosa

Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
Eduardo Hernández Vera
Edultridis Estrada Lucas
Guillermina Reyes Flores
Jesús Armando Castellanos Torres
Leticia Vera Pérez
Rafael Campos Haaz
Sabino Jiménez Hernández

Universidad Anáhuac México Norte
Francisco Herrera Castañeda

Universidad Autónoma de Tamaulipas
Ramiro Garza Molina

Universidad Autónoma de Nuevo León
Adriana Liñán Montes
Juan Jacobo Ruiz Valdez
María Elena Rodríguez Cantú
María Isabel Castillo Arévalo
Olivia Carolina Porras
Ramiro Quintanilla Licea
Salomé Maribel de la Parra Arciniega

Universidad Autónoma de Chihuahua
Raúl Sandoval Javalera

Universidad Autónoma de Ciudad Juárez
Lorena Rivera
Virginia Estebane Ortega

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco
Gabriel Herrera Pérez
Leonardo Hernández Martínez
Margarita Chávez Martínez
María del Carmen González Cortez
María Lídice Soto

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
Ana María Vivier Fégoux
Andrés Hernández Arana
Gustavo Velázquez Garduño
J. Alberto Alarcón Díaz
Jesús Alejandro López Gaona

Juan Marcos Esparza Schulz
Margarita Viniegra Ramírez
María Inés Coahuila Hernández
Maximiliano Asomoza
Nancy Coromoto Martín Guaregua
Rafael Arturo Zubillaga Luna
Rubicelia Vargas Fosada
Salvador R. Tello S.
Silvia Solís Mandiola
Ulises Morales
Virineya Bertin

Universidad Iberoamericana, Ciudad de México
María del Carmen Doria

Universidad Iberoamericana de León
María Luisa Martínez Medel

Universidad de Guadalajara
Amalia Reyes Larios
Gabriel Palacios Huerta
José Eloy Sánchez Ramos
María Esther Rodríguez Ramírez
Martín Hernández Carrillo

Universidad de Monterrey
María del Socorro Sánchez González

Universidad del Valle de México, Cuernavaca
Ramón Arnaud

Universidad La Salle, Distrito Federal
Gustavo Velázquez Garduño

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ingeniería
Alfredo Velázquez
Ana Laura Pérez Martínez
Antonieta Pérez Nova
Carlos Chávez Mercado
Catalina Ferat Toscano
Esther Flores Cruz
Félix Benjamín Núñez Orozco
Gabriela Alicia Díaz Guerrero
Gerardo Barón Sánchez
José Lino Jardines Ortega
José Luis Morales Salvatierra
Karla Gómez Goytia
Lioudmila Fomina
Natasha Carime Villaseñor Hernández
Pablo J. Monterrubio López
Ramiro Maravilla Galván
Rodolfo Carrión Sánchez
Rogelio Soto
Rosa Estrada Reyes
Susana Aburto García
Violeta Luz María Bravo Hernández

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Adela Castillejos Salazar
Adriana Páez González
Alejandrina Acosta Huerta
Alejandro Fajardo Guerrero
Ana Elizabeth Domínguez
Ana María Sosa
Aníbal Bascuráin Blaset
Blas Flores Pérez
Chirinos Flores Reyes
Elizabeth Nieto Calleja
Enrique Sánchez Alcántara
Estela Roque Villada
Fernando Morales Morales
Gustavo Garduño Sánchez
Iliana Zaldívar Coria
Irma Susana Rojas Tome
Jesús González Pérez
Jesús Gracia Mora
Jesús Recillas Mota
José Juan Monarca Rodríguez
Josefina Montes Ayala
Josefina Viades
Juan Manuel Germán Acacio
Juan Manuel Martínez Mendoza
Kira Padilla Martínez
Leticia Cervantes Espinoza
Luis Antonio Huerta Tapia
Luis Pablos Saavedra
María de los Ángeles Olvera León
María de los Ángeles Vargas Hernández
María de Lourdes García Peña
María del Carmen S. Ortega
María Josefina Becerril Téllez-Girón
Martha Yolanda González Quezada
Myrna Carrillo Chávez
Norma Ortega Villar
Paola B. González Aguirre
Patricia Lechuga Uribe
Pilar Montagut Bosque
Rosa María González Muradas
Ruy F. Cervantes Díaz de Guzmán

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán
Leticia Badillo Solís
Natividad Venegas Herrera
Ofelia Esperanza Arroyo Fal

COLOMBIA

Colegio Anglo Americano, Bogotá
Jorge Mejía
Maritza Rivera
Yolima Páez

Colegio Clermont, Bogotá
Luis Alfredo Guerrero

Colegio Emilio Valenzuela, Bogotá
Liliana Burgos
Edgar Ariza

Colegio Mayor del Rosario, Bogotá
Ernesto Garrido

Colegio Nueva Inglaterra, Bogotá
Pedro Fonseca

Colegio San Carlos, Bogotá
Julio Morales

Gimnasio Fontana, Bogotá
María Pilar Castillo
Martha Marín

Gimnasio la Montaña, Bogotá
Jonh Zafra

Gimnasio los Caobos, Bogotá
Carlos Parra
Carlos Octavo

Gimnasio los Portales, Bogotá
Gerardo Guataquira

Universidad de América
César Quiñónez
Enrique Álvarez
Jairo Vanegas
Jayerth Guerra
Jorge Castañeda
Melba Fernández
William Arana

Universidad de La Salle
Margarita Rendón
Ricardo Montealegre

Universidad de los Andes
Edgar Francisco Vargas
María Teresa Cortés

CHILE

Universidad de Concepción
Rafael Alfredo García Lovera

PERÚ

Universidad Católica de Santa María
Eugenia Zeballos Delgado
Trinidad González Chávez

Universidad de Lima
Javier Quino Favero
Shaminy Molina Quenaya

Universidad Peruana Cayetano Heredia
Gilma Fernández Zúñiga

Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas
Betty Pérez Zenteno
Leslie Córdova Yamauchi

PUERTO RICO

Universidad de Puerto Rico, Recinto de Arecibo
Ángel Montes
Vanessa Montalvo

Universidad de Puerto Rico, Recinto Utuado
Carlos Seiglie
Osvaldo Lamboy
Vilmari López

VENEZUELA

Universidad Católica Andrés Bello
Antonietta Melone
César Marín
María Isabel López

Universidad Central de Venezuela
David Goñi
Francisco Dos Santos
José Acosta
Marisol Ortega
Mauro Martínez

Universidad de Oriente
Ingrid Rojas
Jherson Correa
Yarelis Bermúdez

Universidad Metropolitana
Ana Chiquín
Beatriz Leal
Fernando Armas
Graciela Hernández de Tremarías
Renata Cursi
Rosa Rodríguez

Universidad Simón Bolívar
Antonio Hernández
Carmelo Bolívar
Inés Brillembour

Contenido breve

Contenido

3 Estequiometría: cálculos con fórmulas y ecuaciones químicas 78

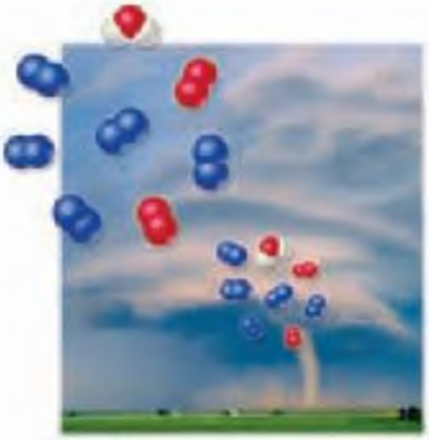
4 Reacciones acuosas y estequiometría de disoluciones 118

5 Termoquímica 164

6 Estructura electrónica de los átomos 210

7 Propiedades periódicas de los elementos 254

8 Conceptos básicos de los enlaces químicos 296

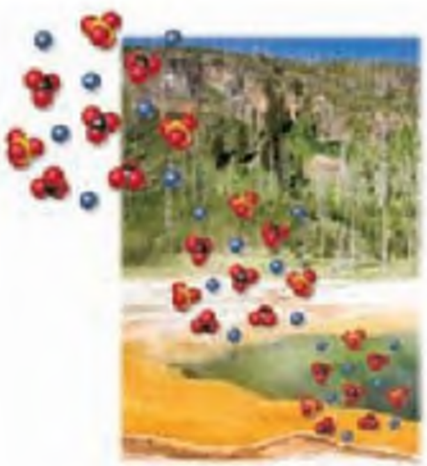


13 Propiedades de las disoluciones 526

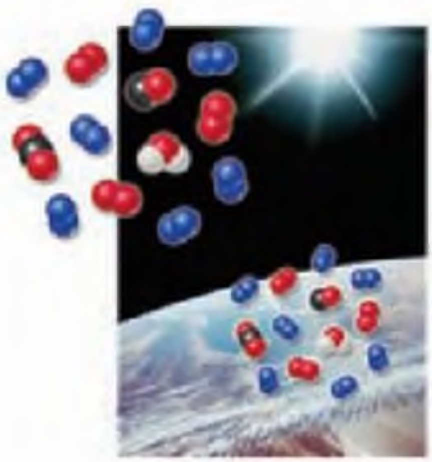
14 Cinética química 572

15 Equilibrio químico 626

16 Equilibrios ácido-base 666



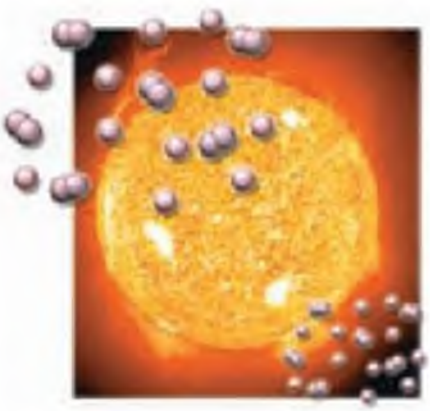
17 Aspectos adicionales del equilibrio acuoso 718



18 Química ambiental 766

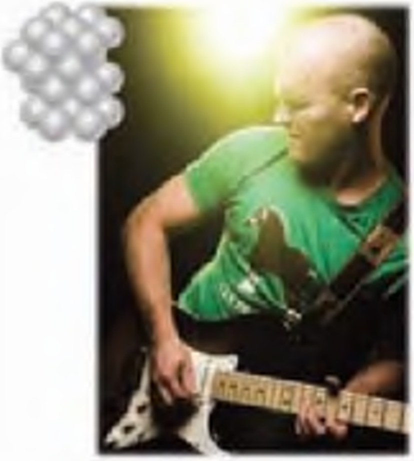
19 Termodinámica química 800

20 Electroquímica 842



21 Química nuclear 892

22 Química de los no metales 930



23 Metales y metalurgia 980

24 Química de los compuestos de coordinación 1012

25 La química de la vida: química orgánica y biológica 1050

Apéndices

Aplicaciones químicas y ensayos

Estrategias en química

La química y la vida

La química en acción

Un panorama detallado

Prefacio

PARA EL PROFESOR

Filosofía

Ésta es la decimoprimera edición de un libro que ha gozado de un éxito sin precedentes a lo largo de sus muchas ediciones. Sería justo preguntar por qué es necesaria otra edición. La respuesta radica, en parte, en la naturaleza misma de la química: una ciencia dinámica, en proceso de descubrimiento continuo. Nuevas investigaciones ofrecen nuevas aplicaciones de la química en otros campos de la ciencia y la tecnología. Además, los problemas ambientales y económicos han dado como resultado la modificación del papel de la química en la sociedad. Queremos que nuestro libro refleje ese carácter dinámico y cambiante. También queremos transmitir la emoción que experimentan los científicos cuando realizan nuevos descubrimientos y contribuyen a la explicación del mundo físico.

Además, en la actualidad los maestros de química tienen nuevas ideas con respecto a la forma de presentar la química, y muchas de esas nuevas ideas se reflejan en la forma en que está organizado el libro y cómo se presenta cada uno de los temas. Las nuevas tecnologías y los nuevos dispositivos para apoyar a los estudiantes durante su aprendizaje originan nuevas formas de presentar los materiales de enseñanza: Internet, las herramientas de proyección basadas en computadoras y medios de evaluación más efectivos, por nombrar solamente algunos. Todos estos factores tienen efecto sobre la manera en que se modifican los textos y cómo se elabora el material adicional de una edición a otra.

Al revisar el texto nos aseguramos de que se mantenga como una herramienta central, indispensable para el estudiante. Que sea material que pueda llevar a cualquier lugar y utilizarlo en cualquier momento; y como tal, sea un punto de parada obligatoria, y que contenga toda la información que el estudiante pudiera necesitar durante su aprendizaje, en el desarrollo de sus habilidades, como referencia, y para prepararse para un examen.

Creemos que los estudiantes son más entusiastas respecto al aprendizaje de la química cuando ven lo importante que resulta para lograr sus propias metas e intereses. Con esto en mente, resaltamos muchas aplicaciones importantes de la química en la vida cotidiana. Al mismo tiempo, el libro proporciona las bases de la química moderna que todo estudiante necesita para su desarrollo profesional y, de manera conveniente, como preparación para cursos de química más complejos.

Si el texto es para apoyarlo de manera efectiva en su rol de maestro, es importante que lo ponga como referencia a sus estudiantes. Hemos hecho lo mejor para mantener nuestra forma de escribir clara e interesante, y al libro atractivo y bien ilustrado. Más aún, en el texto proporcionamos numerosas ayudas para los estudiantes, esto incluye descripciones cuidadosamente ubicadas acerca de las estrategias para solucionar problemas. Juntos, tenemos muchos años de experiencia en la enseñanza. Esperamos que esto sea evidente en nuestras explicaciones y en la elección de los ejemplos.

Un libro de texto sólo es útil para los estudiantes, si el profesor lo permite. Este libro contiene muchas características que le pueden ayudar a los estudiantes a aprender, y que los puede guiar mientras adquieren una compresión conceptual y habilidades para solucionar problemas. Pero el texto y todo el material complementario de apoyo deben ser coordinados por el profesor. Usted, como profesor, es la guía para que el libro se utilice adecuadamente. Por supuesto, sólo con su ayuda activa los estudiantes serán capaces de aprovechar de manera eficaz todo lo que el texto ofrece; aunque con algo de esfuerzo, ellos pueden centrar su aprendizaje en un tema, simplemente porque es interesante. Tome en cuenta las características del libro que pudieran elevar el aprecio de los estudiantes por la química, tales como los cuadros *La química en acción* y *La química y la vida* que muestran la manera como la química influye en la vida moderna y su relación con los procesos de la salud y de la vida.

Ponga mayor énfasis en la compresión de los conceptos, y menos en la resolución de problemas algorítmicos y de resoluciones sencillas. Por ejemplo, invertir menos tiempo en la solución de problemas relacionados con la ley de los gases puede abrir la oportunidad para hablar de la química y el medio ambiente.

Organización y contenido

Los primeros cinco capítulos ofrecen una visión macroscópica y fenomenológica de la química. Los conceptos básicos que introdujimos como nomenclatura, estequiometría y termoquímica, proporcionan una base para muchos de los experimentos de laboratorio que por lo general se realizan en química. Creemos que una temprana introducción a la termoquímica es ideal, debido a que mucha de nuestra comprensión de los procesos químicos se basa en consideraciones relacionadas con el cambio de energía. Además, la termoquímica es importante cuando explicamos el tema de las entalpías de enlace. Creemos tener un método efectivo y equilibrado para enseñar termodinámica dentro de la química general. No es fácil caminar por la delgada línea entre (por un lado) tratar de enseñar mucho a un alto nivel y (por el otro lado) hacer demasiadas simplificaciones. Como en todo el libro, nos hemos enfocado en promover una compresión *conceptual*, en lugar de presentar ecuaciones en las que el lector tenga que colocar números.

Los siguientes cuatro capítulos (capítulos 6 a 9) manejan la estructura atómica y los enlaces. Hemos conservado nuestra larga presentación de los orbitales atómicos. Para los estudiantes más avanzados, los cuadros llamados *Un panorama detallado* manejan funciones radiales de probabilidad y la naturaleza de los orbitales de antienlace. En el capítulo 7 mejoramos nuestra exposición sobre los radios atómicos y iónicos. Así, el enfoque del texto cambia al siguiente nivel de la organización de la materia: los estados de la materia (capítulos 10 y 11) y disoluciones (capítulo 13). Además, en esta sección incluimos un capítulo de aplicaciones sobre la química de materiales modernos (capítulo 12), el cual está construido sobre la comprensión del estudiante sobre los enlaces y las interacciones moleculares. Este capítulo fue revisado minuciosamente para que se mantuviera de acuerdo con los cambios en la tecnología, y se reorganizó para enfatizar una clasificación de materiales basados en las características de sus enlaces electrónicos. Este capítulo proporciona una oportunidad para mostrar cómo en ocasiones el concepto abstracto de los enlaces químicos tiene efectos sobre aplicaciones en el mundo real. La organización modular del capítulo le permitirá elaborar su plan de estudio para enfocarse en dichos materiales (semiconductores, polímeros, biomateriales, nanotecnología, etc.), los que sean más relevantes para sus estudiantes.

En los siguientes capítulos analizamos los factores que determinan la velocidad y el avance de las reacciones químicas: cinética (capítulo 14), equilibrio (capítulos 15 a 17), termodinámica (capítulo 19) y electroquímica (capítulo 20). Además, en esta sección existe un capítulo sobre química ambiental (capítulo 18), en el cual se aplican los conceptos explicados en los capítulos anteriores para analizar la atmósfera y la hidrósfera.

Después de una explicación sobre la química nuclear (capítulo 21), los capítulos finales repasan la química de los no metales, metales, química orgánica y bioquímica (capítulos 22 a 25). El capítulo 22 se acortó un poco y el capítulo 23 contiene un moderno tratamiento de la estructura y enlace de los metales. Al capítulo 25 se le agregó una breve explicación sobre los lípidos. Estos capítulos finales se desarrollaron de manera paralela y se pueden estudiar en cualquier orden.

La secuencia de capítulos proporciona una organización bastante estandarizada, aunque reconocemos que no todo el mundo expone los temas en el orden en el que lo presentamos aquí; por lo tanto, nos hemos asegurado de que los profesores puedan hacer cambios en la secuencia de enseñanza sin perder la comprensión del estudiante. En especial, muchos profesores prefieren ver los gases (capítulo 10) después de estequiometría o después de termoquímica en lugar de estados de la materia. El capítulo sobre gases está escrito para permitir este cambio *sin* interrumpir el flujo del material. También es posible tratar antes el balanceo de ecuaciones redox (secciones 20.1 y 20.2), posterior a la introducción de las reacciones redox de la sección 4.4. Por último, a algunos instructores les gusta cubrir la química orgánica (capítulo 25) justo después de los enlaces (capítulo 9). Un movimiento muy común.

Introduciremos a los estudiantes a la química orgánica e inorgánica descriptivas mediante la integración de ejemplos a través del texto. Encontrará ejemplos importantes y apropiados de química "real" insertados a lo largo de todos los capítulos, como medio para explicar los fundamentos y las aplicaciones. Por supuesto, algunos capítulos explican de manera más directa las propiedades de los elementos y sus componentes, especialmente los capítulos 4, 7, 12, 18 y 22 a 25. También incorporamos ejercicios de química orgánica e inorgánica descriptiva el final del capítulo.

Cambios en esta edición

Ya hemos mencionado algunos cambios realizados en capítulos individuales en la presente edición. De manera más amplia, hemos introducido varias características que son generales a lo largo del texto. Tradicionalmente *Química, la ciencia central* ha sido identificada por su claridad en la escritura, su precisión y extensión científica, sus ejercicios al final de cada capítulo y su consistencia con respecto al nivel de cobertura. Al hacer modificaciones, nos hemos asegurado de no comprometer esas características y al mismo tiempo respondimos a la retroalimentación recibida de los estudiantes con respecto a las ediciones anteriores. Para hacer el texto más fácil de utilizar, continuamos con el uso de un diseño abierto y limpio. Se revisaron e introdujeron las ilustraciones de ediciones anteriores que permiten una presentación más esquemática y amplia de los principios que se presentan. En general, se fortaleció el diseño gráfico con la finalidad de transmitir mejor la belleza, la emoción, y los conceptos de la química. Las fotografías al inicio de cada capítulo se integraron a la introducción con la finalidad de dar mayor relevancia al contenido del capítulo.

Seguimos presentando la sección A continuación al principio de cada capítulo (la cual tomamos de la novena edición), pero modificamos su formato para que el material sea más didáctico para los estudiantes. Los *conceptos de referencia* (∞) continuarán proporcionando referencias de fácil identificación para el material cubierto con anterioridad en el libro. Los ensayos titulados *Estrategias en química*, que ofrecen consejos a los estudiantes respecto a la solución de problemas y a "pensar como un químico", continuarán siendo una característica importante. Los ejercicios *Piénselo un poco* introducidos en la décima edición han probado ser muy populares, por ello incrementamos su número; son preguntas informales, más que preguntas específicas, que dan la oportunidad a los estudiantes de verificar si efectivamente comprenden el concepto mientras hacen su lectura. Continuamos con los ejercicios de la categoría *Visualización de conceptos*: ejercicios diseñados para facilitar la compresión de conceptos a través del uso de modelos, gráficos y otros materiales visuales. Anteceden a los ejercicios de final de capítulo y cada uno ofrece la sección de referencia. Seguimos con el uso de gráficos de enfoque múltiple con el fin retratar representaciones conceptuales microscópicas, macroscópicas y simbólicas, de manera que los estudiantes puedan aprender a ver la química de la forma en que lo hacen los científicos, desde una variedad de perspectivas. Los *ejercicios de integración* dan a los estudiantes la oportunidad de resolver problemas más desafiantes que integren conceptos del presente capítulo con los de anteriores; también incrementamos su número.

Los nuevos ensayos de nuestras bien recibidas series *La química en acción* y *La química y la vida* enfatizan eventos mundiales, descubrimientos científicos y sucesos médicos que han ocurrido desde la publicación de la pasada edición. Mantenemos el énfasis en los aspectos positivos de la química sin ocultar los problemas que surgen en nuestro mundo cada vez más tecnológico. Nuestra meta es ayudar a los estudiantes a apreciar la perspectiva de la química en el mundo real y las formas en las cuales la química afecta nuestras vidas.

Otra de las modificaciones más importantes que verá a lo largo del texto es el uso de fórmulas estructurales condensadas para los ácidos carboxílicos. Por ejemplo, ahora escribimos CH_3COOH para el ácido acético en lugar de $HC_2H_3O_2$.

También descubrirá que...

- Revisamos o remplazamos muchos de los ejercicios finales de cada capítulo, en especial, los ejercicios numerados con negro (aquellos que no tienen respuesta en el apéndice).
- Integramos más preguntas conceptuales dentro del material final de los capítulos.
- Agregamos los pasos *Análisis*, *Estrategia*, *Resolución* y *Comprobación* como método para resolver problemas a casi todos los ejercicios resueltos del libro para proporcionar una guía adicional a la solución de problemas.
- Ampliamos el uso de estrategias de doble columna para la solución de problemas en muchos de los ejercicios resueltos para delinear con mayor claridad el proceso de cálculos matemáticos, y así ayudar a los estudiantes a realizar mejor los cálculos matemáticos.
- Agregamos tanto la sección *Habilidades clave* como *Ecuaciones clave* al final del texto de cada capítulo para ayudar a los estudiantes a centrarse en sus estudios.

PARA EL ESTUDIANTE

Química. La ciencia central, decimoprimera edición, fue escrito para introducirlo en el mundo de la química moderna. En efecto, como autores estamos comprometidos con cada profesor para ayudarle a usted a aprender química. Con base en los comentarios de los estudiantes y de los profesores que han utilizado ediciones anteriores de este libro, creemos que hemos hecho un buen trabajo. Por supuesto, esperamos que el contenido evolucione a través de futuras ediciones. Le invitamos a que nos escriba y nos diga qué le gusta, así sabremos en dónde le fuimos de mayor ayuda; y qué le gustaría que mejoráramos, de modo que podamos mejorar el libro en ediciones posteriores. Nuestras direcciones electrónicas aparecen al final del prefacio.

Consejo para estudiar y aprender química

Aprender química requiere tanto la asimilación de muchos conceptos nuevos como del desarrollo de habilidades analíticas. En el libro proporcionamos numerosas herramientas para ayudarlo a triunfar en ambas. Si usted quiere tener éxito en su curso de química, tendrá que desarrollar buenos hábitos de estudio. Los cursos de ciencias, y en especial de química, demandan estrategias distintas a las de otros cursos. Le ofrecemos los siguientes consejos para que tenga éxito en su curso de química:

No se quede atrás! Mientras su curso de química avanza, los nuevos temas estarán elaborados sobre la base del material ya explicado. Si usted no revisa sus lecturas y la solución de problemas, tendrá muchas dificultades para seguir las lecturas y explicaciones de los temas nuevos. Se ha demostrado que estudiar justo antes de un examen es una manera poco efectiva de aprender cualquier tema, incluida la química.

Delimite el material de estudio. En ocasiones la cantidad de información que debe aprender parece ser abrumadora. Es necesario reconocer aquellos conceptos y habilidades que son especialmente importantes. Ponga atención en lo que su profesor considera más importante. Mientras avanza a través de los ejercicios resueltos y las asignaciones extraescolares, intente reconocer los principios y habilidades con los que tendrá que lidiar. Utilice la característica "A **continuación...**" al principio de cada capítulo para orientarse respecto a lo que es más importante. Una simple lectura del capítulo no será suficiente para un aprendizaje exitoso de los conceptos presentados y para las actividades de solución de problemas. Tendrá que estu-

diar los materiales asignados más de una vez. No ignore las secciones **Piénselo un poco**, **Ejercicios resueltos** y **Ejercicios de práctica**. Son las guías de lo que realmente estudiará. Las **Habilidades clave** y las **Ecuaciones clave**, al final de cada capítulo, le ayudarán a delimitar su estudio.

Mantenga en orden los apuntes de sus lecturas. Sus apuntes le proporcionarán un registro claro y conciso de lo que su profesor considera material importante para aprender. Utilice sus apuntes junto con el texto; es la mejor manera de determinar qué material estudiar.

Dé una hojeada al texto antes de que sea cubierto en clase. Revisar un tema antes de verlo en clase le hará más fácil tomar buenas notas. Primero lea la introducción y el resumen, luego lea rápidamente el texto del capítulo, ignore los ejercicios resueltos y las secciones suplementarias. Ponga atención a los títulos de las secciones y subsecciones, los cuales le darán una idea del alcance de los temas. Trate de no pensar que debe aprender y comprender todo rápidamente.

Después de su lectura en clase, lea cuidadosamente los temas cubiertos. Durante la clase, ponga atención en los conceptos presentados y en la aplicación de dichos conceptos en los ejercicios resueltos. Una vez que comprenda los ejercicios resueltos, pruebe sus aptitudes con los ejercicios de práctica.

Aprenda el lenguaje de la química. Durante su estudio de la química, encontrará muchas palabras nuevas. Es importante poner atención a ellas y entender su significado o el de las entidades a las cuales hace referencia. Saber cómo identificar sustancias químicas a partir de sus nombres es una habilidad importante: puede evitarle dolorosas equivocaciones durante las evaluaciones. Por ejemplo, "cloro" y "cloruro" hacen referencia a cosas muy diferentes.

Resuelva los ejercicios asignados en la parte final de cada capítulo. Resolver los ejercicios asignados por su profesor proporciona la práctica necesaria para recordar y aplicar las ideas fundamentales del capítulo. No es posible aprender solamente observando: debe ser un participante. Haga un esfuerzo sincero por resolver cada ejercicio por sí mismo; sin embargo, si queda atorado en alguno, pida ayuda a su profesor, a su asesor o a algún otro estudiante. Invertir más de 20 minutos en un solo ejercicio pocas veces es efectivo, a menos que el ejercicio sea particularmente desafiante.

Algunas cosas se aprenden fácilmente mediante el descubrimiento, mientras otras deben verse en tres dimensiones.

Lo más importante es trabajar duro, estudiar de manera efectiva y utilizar las herramientas que tiene a su disposición, sobre todo este libro. Queremos ayudarle a aprender más sobre el mundo de la química y que entienda por qué la química es la ciencia central. Si usted aprende química bien, puede ser el alma de la fiesta, impresionar a sus amigos y, desde luego pasar el curso con una buena calificación.

RECONOCIMIENTOS

La producción de un libro de texto es un esfuerzo que involucra a mucha gente, además de los autores. Muchas personas contribuyeron con trabajo duro y talento para la publicación de esta edición. Auque sus nombres no aparecen en la portada del libro, su creatividad, tiempo y apoyo ha sido fundamental en todas las etapas de su desarrollo y producción.

Cada uno de nosotros se benefició enormemente de las conversaciones con los colegas y con la correspondencia tanto de los profesores como de los estudiantes. Nuestros colegas nos ayudaron enormemente al revisar el material, compartir sus puntos de vista y proporcionar sugerencias para mejorar el texto. En esta edición, además de los revisores técnicos, fuimos particularmente bendecidos con un excepcional grupo de revisores (verificadores) muy preparados que leyeron todo el material en busca de inconsistencias y errores tanto técnicos como tipográficos.

Revisores técnicos de la decimoprimera edición

Patricia Amateis	Virginia Polytechnic Institute and State University	Pamela Marks	Arizona State University
Todd L. Austell	University of North Carolina, Chapel Hill	Shelley Minteer	Saint Louis University
Melita Balch	University of Illinois at Chicago	Jessica Orvis	Georgia Southern University
David L. Cedeño	Illinois State University	Jason Overby	College of Charleston
Elzbieta Cook	Louisiana State University	Amy L. Rogers	College of Charleston
Enriqueta Cortez	South Texas College	Mark Schraf	West Virginia University
Stephen Drucker	University of Wisconsin-Eau Claire	Susan M. Shih	College of DuPage
James M. Farrar	University of Rochester	David Soriano	University of Pittsburgh-Bradford
Gregory M. Ferrence	Illinois State University	Domenic J. Tiani	University of North Carolina, Chapel Hill
Paul A. Flowers	University of North Carolina at Pembroke	John B. Vincent	University of Alabama
Cheryl B. Frech	University of Central Oklahoma	Michael J. Van Stipdonk	Wichita State University
Kenneth A. French	Blinn College	Thomas R. Webb	Auburn University
Eric Goll	Brookdale Community College	Paul G. Wenthold	Purdue University
Carl A. Hoeger	University of California, San Diego	Wayne Wesolowski	University Of Arizona
Michael O. Hurst	Georgia Southern University	Charles A. Wilkie	Marquette University
Milton D. Johnston, Jr.	University of South Florida	Troy Wood	SUNY Buffalo
Robley J. Light	Florida State University	Dr. Susan M. Zirpoli	Slippery Rock University

Revisores verificadores de la decimoprimera edición

Margaret Asirvatham	University of Colorado	Barbara Mowery	York College
Louis J. Kirschenbaum	University of Rhode Island	Richard Perkins	University of Southwest Louisiana
Richard Langley	Stephen F. Austin State University	Kathy Thrush Shaginaw	Villanova University
Albert Martin	Moravian College	Maria Vogt	Bloomfield College
Stephen Mezyk	California State University, Long Beach		

Participantes en el foro MasteringChemistry

Phil Bennett	Santa Fe Community College	Bob Pribush	Butler University
Jo Blackburn	Richland College	Al Rives	Wake Forest University
John Bookstaver	St. Charles Community College	Joel Russell	Oakland University
David Carter	Angelo State University	Greg Szulczewski	University of Alabama, Tuscaloosa
Doug Cody	Nassau Community College	Matt Tarr	University of New Orleans
Tom Dowd	Harper College	Dennis Taylor	Clemson University
Palmer Graves	Florida International University	Harold Trimm	Broome Community College
Margie Haak	Oregon State University	Emanuel Waddell	University of Alabama, Huntsville
Brad Herrick	Colorado School of Mines	Kurt Winklemann	Florida Institute of Technology
Jeff Jenson	University of Findlay	Klaus Woelk	University of Missouri, Rolla
Jeff McVey	Texas State University	Steve Wood	Brigham Young University
Gary Michels	Creighton University		

Revisores técnicos de las ediciones previas de *Química, la ciencia central*

S.K. Airee	University of Tennessee	Leon Borowski	Diablo Valley College
John J. Alexander	University of Cincinnati	Simon Bott	University of Houston
Robert Allendoerfer	SUNY Buffalo	Kevin L. Bray	Washington State University
Patricia Amateis	Virginia Polytechnic Institute and State University	Daeg Scott Brenner	Clark University
Sandra Anderson	University of Wisconsin	Gregory Alan Brewer	Catholic University of America
John Arnold	University of California	Karen Brewer	Virginia Polytechnic Institute and State University
Socorro Arteaga	El Paso Community College	Edward Brown	Lee University
Rosemary Bartoszek-Loza	The Ohio State University	Gary Buckley	Cameron University
Boyd Beck	Snow College	Carmela Byrnes	Texas A&M University
Amy Beilstein	Centre College	B. Edward Cain	Rochester Institute of Technology
Victor Berner	New Mexico Junior College	Kim Calvo	University of Akron
Narayan Bhat	University of Texas, Pan American	Donald L. Campbell	University of Wisconsin
Merrill Blackman	United States Military Academy	Gene O. Carlisle	Texas A&M University
Salah M. Blaih	Kent State University	Elaine Carter	Los Angeles City College
James A. Boiani	SUNY Geneseo	Robert Carter	University of Massachusetts

Ann Cartwright	San Jacinto Central College
Dana Chatellier	University of Delaware
Stanton Ching	Connecticut College
Paul Chirik	Cornell University
William Cleaver	University of Vermont
Beverly Clement	Blinn College
Robert D. Cloney	Fordham University
John Collins	Broward Community College
Edward Werner Cook	Tunxis Community Technical College
Elzbieta Cool	University of Calgary
Thomas Edgar Crumm	Indiana University of Pennsylvania
Dwaine Davis	Forsyth Tech Community College
Ramón López de la Vega	Florida International University
Nancy De Luca	University of Massachusetts, Lowell North Campus
Angel de Dios	Georgetown University
John M. DeKorte	Glendale Community College
Daniel Domin	Tennessee State University
James Donaldson	University of Toronto
Bill Donovan	University of Akron
Ronald Duchovic	Indiana University-Purdue University at Fort Wayne
David Easter	Southwest Texas State University
Joseph Ellison	United States Military Academy
George O. Evans II	East Carolina University
Clark L. Fields	University of Northern Colorado
Jennifer Firestine	Lindenwood University
Jan M. Fleischner	College of New Jersey
Michelle Fossum	Laney College
Roger Frampton	Tidewater Community College
Joe Franek	University of Minnesota
David Frank	California State University
Ewa Fredette	Moraine Valley College
Karen Frindell	Santa Rosa Junior College
John I. Gelder	Oklahoma State University
Paul Gilletti	Mesa Community College
Peter Gold	Pennsylvania State University
James Gordon	Central Methodist College
Thomas J. Greenbowe	Iowa State University
Michael Greenlief	University of Missouri
Eric P. Grimsrud	Montana State University
John Hagadorn	University of Colorado
Randy Hall	Louisiana State University
John M. Halpin	New York University
Marie Hankins	University of Southern Indiana
Robert M. Hanson	St. Olaf College
Daniel Haworth	Marquette University
Inna Hefley	Blinn College
David Henderson	Trinity College
Paul Higgs	Barry University
Gary G. Hoffman	Florida International University
Deborah Hokien	Marywood University
Robin Horner	Fayetteville Tech Community College
Roger K. House	Moraine Valley College
William Jensen	South Dakota State University
Janet Johannessen	County College of Morris
Andrew Jones	Southern Alberta Institute of Technology
Booker Juma	Fayetteville State University
Ismail Kady	East Tennessee State University
Siam Kahmis	University of Pittsburgh
Steven Keller	University of Missouri
John W. Kenney	Eastern New Mexico University
Neil Kestner	Louisiana State University
Leslie Kinsland	University of Louisiana
Donald Kleinfelter	University of Tennessee, Knoxville
David Kort	George Mason University
George P. Kreishman	University of Cincinnati
Paul Kreiss	Anne Arundel Community College
Manickham Krishnamurthy	Howard University
Brian D. Kybett	University of Regina
William R. Lammela	Nazareth College
John T. Landrum	Florida International University
Richard Langley	Stephen F. Austin State University
N. Dale Ledford	University of South Alabama
Ernestine Lee	Utah State University
David Lehmpuhl	University of Southern Colorado
Donald E. Linn, Jr.	Indiana University-Purdue University Indianapolis
David Lippmann	Southwest Texas State
Patrick Lloyd	Kingsborough Community College
Encarnacion Lopez	Miami Dade College, Wolfson
Arthur Low	Tarleton State University
Gary L. Lyon	Louisiana State University
Preston J. MacDougall	Middle Tennessee State University
Jeffrey Madura	Duquesne University
Larry Manno	Triton College
Asoka Marasinghe	Moorhead State University
Earl L. Mark	ITT Technical Institute
Albert H. Martin	Moravian College
Przemyslaw Maslak	Pennsylvania State University
Hilary L. Maybaum	ThinkQuest, Inc.
Armin Mayr	El Paso Community College
Marcus T. McEllistrem	University of Wisconsin
Craig McLauchlan	Illinois State University
William A. Meena	Valley College
Joseph Merola	Virginia Polytechnic Institute and State University
Stephen Mezyk	California State University
Eric Miller	San Juan College
Gordon Miller	Iowa State University
Massoud (Matt) Miri	Rochester Institute of Technology
Mohammad Moharerrzadeh	Bowie State University
Tracy Morkin	Emory University
Barbara Mowery	Yorktown, VA
Kathleen E. Murphy	Daemen College
Kathy Nabona	Austin Community College
Robert Nelson	Georgia Southern University
Al Nichols	Jacksonville State University
Ross Nord	Eastern Michigan University
Mark Ott	Jackson Community College
Robert H. Paine	Rochester Institute of Technology
Robert T. Paine	University of New Mexico
Sandra Patrick	Malaspina University College
Mary Jane Patterson	Brazosport College
Tammi Pavelec	Lindenwood University
Albert Payton	Broward Community College
Christopher J. Peeples	University of Tulsa
Kim Percell	Cape Fear Community College

Gita Perkins	Estrella Mountain Community College
Richard Perkins	University of Louisiana
Nancy Peterson	North Central College
Robert C. Pfaff	Saint Joseph's College
John Pfeffer	Highline Community College
Lou Pignolet	University of Minnesota
Bernard Powell	University of Texas
Jeffrey A. Rahn	Eastern Washington University
Steve Rathbone	Blinn College
Scott Reeve	Arkansas State University
John Reissner	University of North Carolina
Helen Richter	University of Akron
Thomas Ridgway	University of Cincinnati
Mark G. Rockley	Oklahoma State University
Lenore Rodicio	Miami Dade College
Jimmy R. Rogers	University of Texas at Arlington
Steven Rowley	Middlesex Community College
James E. Russo	Whitman College
Theodore Sakano	Rockland Community College
Michael J. Sanger	University of Northern Iowa
Jerry L. Sarquis	Miami University
James P. Schneider	Portland Community College
Mark Schraf	West Virginia University
Gray Scrimgeour	University of Toronto
Paula Secondo	Western Connecticut State University
David Shinn	University of Hawaii at Hilo
Vince Sollimo	Burlington Community College
Eugene Stevens	Binghamton University
James Symes	Cosumnes River College
Iwao Teraoka	Polytechnic University
Kathy Thrush	Villanova University
Edmund Tisko	University of Nebraska at Omaha
Richard S. Treptow	Chicago State University
Michael Tubergen	Kent State University
Claudia Turro	The Ohio State University
James Tyrell	Southern Illinois University
Philip Verhalen	Panola College
Ann Verner	University of Toronto at Scarborough
Edward Vickner	Gloucester County Community College
John Vincent	University of Alabama
Maria Vogt	Bloomfield College
Tony Wallner	Barry University
Lichang Wang	Southern Illinois University
Karen Weichelman	University of Louisiana-Lafayette
Laurence Werbelow	New Mexico Institute of Mining and Technology
Sarah West	University of Notre Dame
Linda M. Wilkes	University at Southern Colorado
Darren L. Williams	West Texas A&M University
Thao Yang	University of Wisconsin
David Zax	Cornell University

También queremos expresar nuestra gratitud a muchos de los miembros del equipo de Prentice Hall cuyo arduo trabajo, imaginación y compromiso contribuyeron de manera importante en la presentación final de esta edición. Nicole Folchetti, nuestra editora en jefe, quien trajo energía e imaginación no solamente a esta edición sino desde las anteriores; Andrew Gilfillan, nuestro editor de química, por su entusiasmo y apoyo; Jonathan Colon, asistente editorial, quien coordinó todas las revisiones técnicas y verificaciones; Ray Mullaney, nuestro editor de desarrollo en jefe, quien ha estado con nosotros desde la primera edición del libro, guió su evolución, le inyectó su estilo y calidad; Karen Nein, nuestro editor de desarrollo, cuya diligencia y cuidadosa atención al detalle fue invaluable para esta revisión; Marcia Youngman, nuestro redactora, por su ojo detallista; Maureen Eide, nuestra directora de arte, quien se hizo cargo de la compleja tarea de llevar nuestros bosquejos a su forma final; Jennifer Hart, quien coordinó todos los complementos que acompañan al libro; Donna Young, nuestra editora de producción, quien siempre estuvo disponible a cualquier hora del día o de la noche, y administró las complejas responsabilidades de concentrar el diseño, las fotografías y el texto con eficiencia y buen gusto. El equipo de Prentice Hall es de primera.

Existen muchas personas más que merecen un reconocimiento especial, incluidas las siguientes: Jerry Marshall (Truitt and Marshall), nuestro investigador de fotografías, muy efectivo a la hora de encontrar las imágenes que dieran vida a la química para los estudiantes; Linda Brunauer (University of Santa Clara) por sus maravillosos esfuerzos en la preparación de la *edición con notas para el profesor*; Roxy Wilson (University of Illinois) por realizar la difícil tarea de preparar las soluciones para los ejercicios finales de cada capítulo.

Por último, queremos dar las gracias a nuestras familias y amigos por su amor, apoyo, motivación y paciencia durante el desarrollo de esta decimoprimera edición.

Theodore L. Brown
School of Chemical Sciences
University of Illinois, Urbana-Champaign
Urbana, IL 61801
tlbrown@uiuc.edu

H. Eugene LeMay, Jr.
Department of Chemistry
University of Nevada
Reno, NV 89557
lemay@unr.edu

Bruce E. Bursten
College of Arts and Sciences
University of Tennessee
Knoxville, TN 37996
bbursten@utk.edu

Catherine J. Murphy
Department of Chemistry and Biochemistry
University of South Carolina
Columbia, SC 29208
murphy@mail.chem.sc.edu

Patrick M. Woodward
Department of Chemistry
The Ohio State University
Columbus, OH 43210
woodward@chemistry.ohio-state.edu

Lista de recursos

Para los estudiantes

MasteringChemistry: es el primer sistema en línea para tareas y aprendizaje. Proporciona problemas seleccionados del final de cada capítulo, así como cientos de tutoriales con calificación automática, retroalimentación con respuesta inmediata y preguntas sencillas por petición. Basándose en una extensa investigación sobre los conceptos precisos con los que los estudiantes sufren, MasteringChemistry responde increíblemente a sus necesidades inmediatas de aprendizaje, con lo que optimizará el tiempo de estudio.

Solución para los ejercicios numerados con rojo Las respuestas cortas a los ejercicios en rojo se encuentran en el apéndice del texto.

Virtual ChemLab: un sencillo programa de simulación para cinco diferentes laboratorios de química general, que se pueden utilizar como complemento para un laboratorio húmedo, para actividades previas al laboratorio y posteriores al laboratorio, para tareas o asignación de cuestionarios, o para demostraciones en clase. (Se vende por separado).

Para los profesores

Manual de soluciones Este manual contiene todos los ejercicios que aparecen al final de cada capítulo.

Centro de recursos para el profesor en CD-DVD Esta herramienta proporciona una colección integral de recursos para hacer más eficiente y efectivo el uso de su tiempo. Incluye cuatro presentaciones preelaboradas en PowerPoint™. La primera presentación contiene las imágenes incluidas en las laminillas de PowerPoint. La segunda incluye una completa lectura en línea que el lector puede modificar. Las dos presentaciones finales contienen ejercicios resueltos trabajados "en el capítulo" y preguntas para utilizarlas con sistemas de respuesta en clase.

Test Item File Este archivo de preguntas para examen proporciona una selección de más de 4000 preguntas de evaluación.

Manual de recursos para el profesor Organizado por capítulo, este manual ofrece la lectura de resúmenes detallados y descripciones completas de todas las lecturas de demostración, los medios interactivos de gran importancia, errores comunes de los estudiantes, y más.

Acerca de los autores

THEODORE L. BROWN recibió su doctorado de la Michigan State University en 1956. Desde entonces ha sido miembro del profesorado de la University of Illinois, Urbana-Champaign, en donde hasta el día de hoy es profesor emérito de química. De 1980 a 1986, fungió como vicecanciller de investigación y decano en The Graduate College, y de 1987 a 1993 como director fundador del Arnold y Mabel Beckman Institute for Advanced Science and Technology. El profesor Brown ha sido miembro de la Alfred P. Sloan Foundation Research y ha sido galardonado como miembro Guggenheim. En 1972 fue galardonado con el premio de Investigación en Química Inorgánica de la American Chemical Society, y en 1993 recibió el premio de la American Chemical Society por su distinguido servicio en favor de la química inorgánica. Fue elegido miembro de la American Association for the Advancement of Science y la American Academy of Arts and Sciences.

H. EUGENE LEMAY, JR., realizó su licenciatura en química en la Pacific Lutheran University (Washington), y en 1966 recibió su doctorado en química por la University of Illinois (Urbana). Luego se integró al profesorado de la University of Nevada, en Reno, en donde actualmente es profesor emérito de química. Ha sido profesor visitante de la University of North Carolina en Chapel Hill, de la University College of Wales en Gran Bretaña, y de la University of California, en Los Angeles. El profesor LeMay es un efectivo y popular profesor, quien por más de 35 años ha enseñado a miles de estudiantes universitarios. Conocido por la claridad de sus escritos y su sentido del humor, ha recibido diversos reconocimientos, incluido el premio al profesor distinguido del año (1991) y el primer premio de enseñanza para regentes, por parte de la junta de regentes de la University of Nevada.

BRUCE E. BURSTEN en 1978 recibió su doctorado de la University of Wisconsin. Después de dos años como miembro posdoctoral de la National Science Foundation de la University of Texas A&M, se unió al profesorado de la Ohio State University, en donde alcanzó el rango de profesor universitario distinguido. En el 2005, se movió a su actual cargo en la University of Tennesse en Knoxville como profesor distinguido de la cátedra de química y decano del College of Arts and Sciences. El profesor Bursten ha sido profesor titular en la Camilla and Henry Dreyfus Foundation y miembro investigador de la Alfred P. Sloan Foundation, también fue electo miembro de la American Association for the Advancement of Science. En la Ohio State University recibió el premio al profesor distinguido en 1982 y en 1996, el premio al profesor destacado del Arts and Sciences Student Council en 1984, y el premio de distinción académica universitaria en 1990. Recibió la medalla y premio Spiers Memorial de la Royal Society of Chemistry en 2003, y la medalla Morley de la Cleveland Section de la American Chemical Society en 2005. Fue electo presidente de la American Chemical Society durante 2008. Además de sus actividades y servicios en la enseñanza, el programa de investigación del profesor Bursten se enfoca en los compuestos de los metales de transición y de los actínidos.

CATHERINE J. MURPHY en 1986 obtuvo el título en dos licenciaturas, una en química y la otra en bioquímica, por parte de la University of Illinois, Urbana-Champaign. En 1990 concluyó su doctorado en química en la University of Wisconsin en 1990. De 1990 a 1993, fue miembro de la Nacional Science Foundation y de National Institutes of Health Posdoctoral en el Instituto Tecnológico de California. En 1993, se unió al profesorado de la University of South Carolina, Columbia, en donde se desempeña como profesora de la cátedra F. Lipscomb de química. La profesora Murphy ha sido honrada como investigadora y como profesora adjunta de Camille Dreyfus, miembro investigador de la Alfred P. Sloan Foundation, becaria Cottrell de la Research Corporation, ganadora del premio CAREER de la National Science Foundation, y posteriormente premio NSF por creatividad especial. También ha recibido el premio de excelencia USC Mortar Board como profesora, el premio USC Goleen Key Faculty por integración creativa en la investigación y enseñanza universitaria, el premio USC Michael J. Mungo por enseñanza universitaria, y el premio USC Outstanding Undergraduate Research Mentor. Desde 2006, la profesora Murphy ha prestado sus servicios como Editora Senior del *Journal of Physical Chemistry*. El programa de investigación de la profesora Murphy se centra en la síntesis y las propiedades ópticas de los nanomateriales inorgánicos, y la estructura local y la dinámica del ADN de doble hélice.

Autor invitado

PATRICK M. WOODWARD en 1991 recibió el título en dos licenciaturas: en química y en ingeniería, en la Idaho State University. En 1996 recibió su grado de maestría en ciencias de los materiales y su doctorado en química en la Oregon State University. Pasó dos años como investigador de posdoctorado en el departamento de Física en el Brookhaven National Laboratory. En 1998, se unió al profesorado del departamento de química en la Ohio State University, en donde actualmente ostenta el título de profesor asociado. Ha sido profesor visitante en la University of Bordeaux en Francia, y en la University ok Sydney, en Australia. El profesor Woodward ha sido miembro investigador en la Alfred P. Sloan Foundation y ganador del premio CAREER de la National Science Foundation. Actualmente presta sus servicios como editor asociado en el *Journal of Solid State Chemistry* y como director del programa REEL de Ohio, un centro patrocinado por la NFS que se encarga de llevar experimentos de investigación reales a los laboratorios de clase de primero o segundo año de 15 colegios y universidades a lo largo del estado de Ohio. El programa de investigación del profesor Woodward se centra en la comprensión de las relaciones entre los enlaces, la estructura y las propiedades de los materiales funcionales inorgánicos de estado sólido.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN: MATERIA Y MEDICIÓN

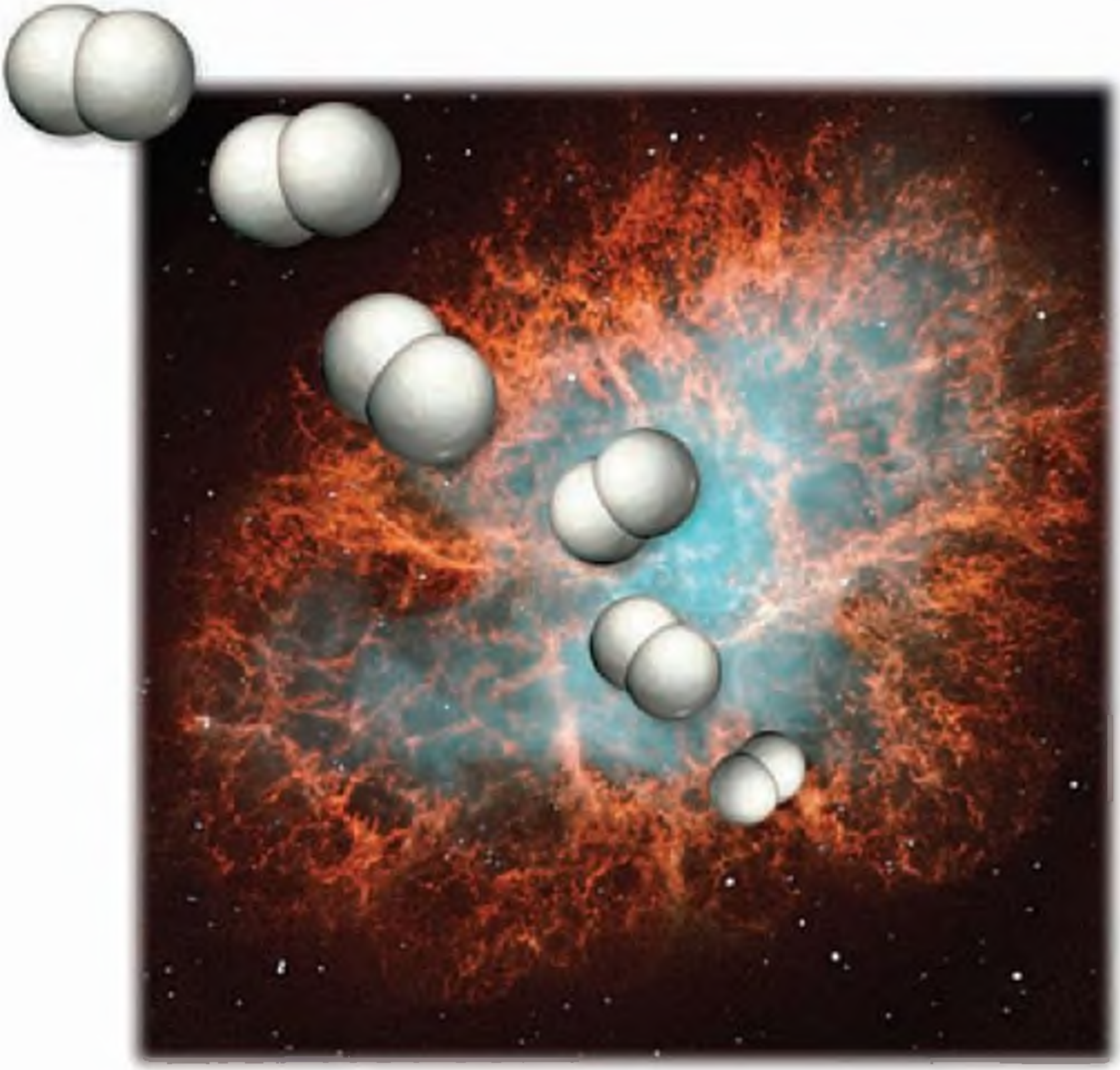


IMAGEN CAPTADA POR EL TELESCOPIO ESPACIAL HUBBLE de la nebulosa Crab, restos en expansión de una estrella supernova que explotó a 6 años luz de la Tierra. Los filamentos anaranjados son los restos de la estrella formados en su mayoría de hidrógeno, el elemento más simple y abundante en el universo. El hidrógeno está presente como moléculas en las regiones frías, como átomos en las regiones calientes y como iones en las regiones más calientes. Los procesos que ocurren dentro de las estrellas son responsables de la creación de otros elementos químicos a partir del hidrógeno.

A CONTINUACIÓN...

¿ALGUNA VEZ SE HA PREGUNTADO por qué el hielo se derrite y el agua se evapora?, ¿por qué en otoño las hojas cambian de color? y ¿cómo una batería genera electricidad? ¿Por qué los alimentos retardan su descomposición si los mantenemos fríos, y cómo es que nuestro cuerpo utiliza los alimentos para vivir?

La química responde a éstas y a muchas otras preguntas similares. La **química** estudia los materiales y los cambios que experimentan. Uno de los atractivos de aprender química es ver cómo los principios químicos se aplican a todos los aspectos de nuestras vidas, desde las actividades cotidianas, como encender un cerillo, hasta las cuestiones de mayor trascendencia como el desarrollo de medicamentos para curar el cáncer. Los principios químicos también aplican en las lejanías de nuestra galaxia (fotografía que presenta este capítulo), así como en nuestros alrededores.

Este primer capítulo sienta las bases para nuestro estudio de la química, mediante un panorama general de lo que trata y del manejo de algunos conceptos fundamentales de la materia y las mediciones científicas. La lista anterior, titulada "A continuación...", nos muestra un panorama breve de la organización de este capítulo y algunas ideas que consideraremos. Conforme estudie, tenga presente que los hechos y los conceptos químicos que le pedirán aprender no representan un fin por sí mismos, sino herramientas que le ayudarán a comprender mejor el mundo que le rodea.

1.1 EL ESTUDIO DE LA QUÍMICA

Antes de viajar a una ciudad desconocida puede resultar útil consultar un mapa que le dé una idea de a dónde se dirige. Debido a que el estudiante puede no estar familiarizado con la química, es conveniente que tenga una idea general de lo que le espera antes de embarcarse en su viaje. De hecho, incluso podría preguntarse por qué va a realizarlo.

Perspectiva atómica y molecular de la química

La química estudia las propiedades y el comportamiento de la materia. La **materia** es el material físico del universo; es todo lo que tenga masa y ocupe espacio. Una **propiedad** es cualquier característica que nos permita reconocer un tipo particular de materia y distinguirla de otros tipos. Este libro, su cuerpo, las ropas que usa y el aire que respira son ejemplos de materia. No todas las formas de materia son tan comunes o tan familiares. Innumerables experimentos han demostrado que la enorme variedad de materia de nuestro mundo se debe a combinaciones de aproximadamente 100 sustancias muy básicas, o fundamentales, conocidas como **elementos**. Conforme avancemos en este libro, trataremos de relacionar estas propiedades de la materia con su composición, es decir, con los elementos particulares que contiene.

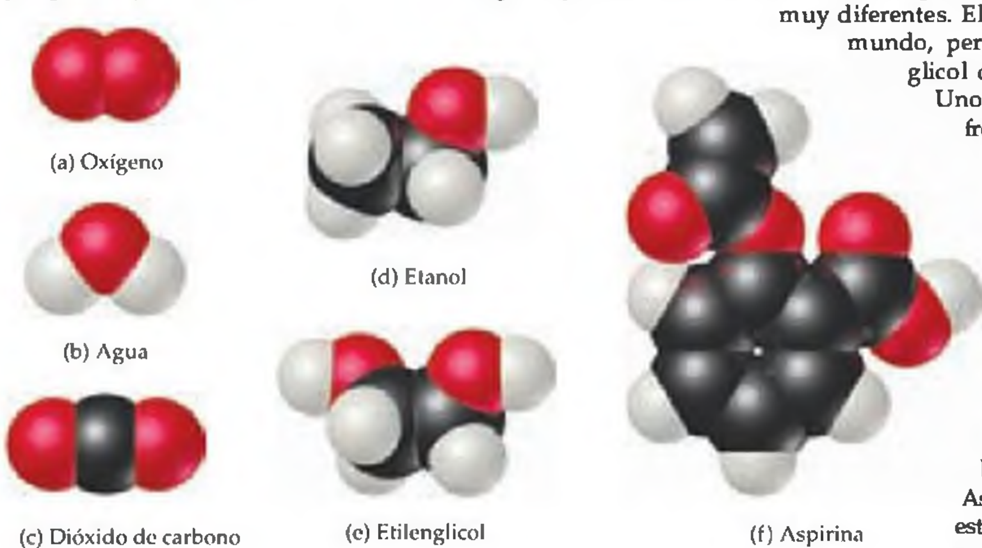
La química también proporciona los antecedentes para comprender las propiedades de la materia en términos de **átomos**, los bloques de construcción infinitesimalmente más pequeños de la materia. Cada elemento se compone de un solo tipo de átomo. Veremos que las propiedades de la materia se relacionan no sólo con el tipo de átomos que contiene (su *composición*), sino también con el arreglo de estos átomos (su *estructura*).

Los átomos se pueden combinar para formar **moléculas** en las que dos o más átomos se unen en formas específicas. A lo largo de este libro representaremos las moléculas con esferas de colores para mostrar cómo se enlazan entre sí sus átomos constituyentes (Figura 1.1▼). El color proporciona una forma sencilla y conveniente de distinguir los átomos de diferentes elementos. Como ejemplos, compare las moléculas del etanol y del etilenglicol de la figura 1.1. Observe que estas moléculas tienen composiciones y estructuras diferentes. El etanol sólo contiene un átomo de oxígeno, el cual se representa con una esfera roja. En contraste, el etilenglicol tiene dos átomos de oxígeno.

Incluso las diferencias aparentemente pequeñas en la composición o estructura de las moléculas pueden ocasionar grandes diferencias en sus propiedades. El etanol, también conocido como alcohol de grano, es el alcohol de las bebidas como la cerveza y el vino. Por otra parte, el etilenglicol es un líquido viscoso que se utiliza en los automóviles como anticongelante. Las propiedades de estas dos sustancias difieren en muchos sentidos, incluyendo las temperaturas a las que se congelan y hierven. Las actividades biológicas de las dos moléculas también son muy diferentes. El etanol se consume alrededor del mundo, pero *nunca* debe consumirse etilenglicol debido a que es altamente tóxico. Uno de los retos que los químicos enfrentan es alterar la composición o estructura de las moléculas de forma controlada para crear nuevas sustancias con propiedades diferentes.

Todo cambio en el mundo observable, desde el agua en ebullición hasta los cambios que ocurren cuando nuestros cuerpos combaten los virus invasores, se basa en el mundo no observable de los átomos y las moléculas. Así, conforme avancemos en nuestro estudio de la química, nos encontraremos pensando en dos mundos:

▼ **Figura 1.1 Modelos moleculares.** Las esferas blancas, gris oscuro y rojas representan átomos de hidrógeno, carbono y oxígeno, respectivamente.



el *macroscópico* de objetos de tamaño ordinario (*macro* = grande), y el *submicroscópico* de átomos y moléculas. Efectuamos nuestras observaciones en el mundo macroscópico (en el laboratorio, y en nuestro entorno cotidiano). Sin embargo, para comprender ese mundo, debemos visualizar el comportamiento de los átomos y moléculas en el nivel microscópico. La química es la ciencia que busca comprender las propiedades y el comportamiento de la materia mediante el estudio de las propiedades y el comportamiento de los átomos y moléculas.

PIÉNSELO UN POCO

(a) En números redondos, ¿aproximadamente cuántos elementos existen? **(b)** ¿Cuáles partículas submicroscópicas son los bloques de construcción de la materia?

¿Por qué estudiar química?

La química nos permite comprender nuestro mundo y su funcionamiento. Es una ciencia muy práctica con gran influencia en nuestra vida diaria. De hecho, la química es el centro de muchas cuestiones de interés público: el mejoramiento de la atención médica, la conservación de los recursos naturales, la protección del medio ambiente y el suministro de nuestras necesidades diarias en cuanto a alimento, vestido y vivienda. Por medio de la química hemos descubierto sustancias farmacéuticas que fortalecen nuestra salud y prolongan nuestras vidas. Hemos aumentado la producción de alimentos mediante el uso de fertilizantes y plaguicidas, y hemos desarrollado la síntesis de plásticos y otros materiales que utilizamos en casi todas las facetas de nuestra vida. Desafortunadamente, algunas sustancias químicas también tienen el potencial de dañar nuestra salud o el medio ambiente. Como ciudadanos y consumidores educados, es conveniente que comprendamos los profundos efectos, tanto positivos como negativos, que las sustancias químicas tienen en nuestras vidas, y encontrar un equilibrio informado sobre su uso.

No obstante, la mayoría de los lectores estudian química no sólo para satisfacer su curiosidad o para convertirse en consumidores o ciudadanos informados, sino porque es una parte esencial de su plan de estudios. Su licenciatura puede ser biología, ingeniería, farmacología, agricultura, geología, o alguna otra. ¿Por qué tantos campos tienen un vínculo esencial con la química? La respuesta es que la química, por su propia naturaleza, es la *ciencia central*, central para el entendimiento fundamental de otras ciencias y tecnologías. Por ejemplo, nuestras interacciones con el mundo material derivan en preguntas básicas sobre los materiales que nos rodean. ¿Cuáles son sus composiciones y propiedades?, ¿cómo interactúan con nosotros y con el entorno?, ¿cómo, cuándo y por qué experimentan un cambio? Estas preguntas son importantes ya sea que el material forme parte de los chips de las computadoras de alta tecnología, de un pigmento utilizado por un pintor renacentista, o del ADN que transmite la información genética en nuestro cuerpo (Figura 1.2▼).

Al estudiar química, aprenderemos a utilizar el poderoso lenguaje y las ideas que han surgido para describir y mejorar nuestra comprensión de la materia. El de la química es un lenguaje científico y universal de gran uso en otras disciplinas.

▼ Figura 1.2 **La química nos ayuda a comprender mejor los materiales.** (a) Vista microscópica de un microchip de silicón EPROM (Memoria programable y borrable de sólo lectura). (b) Pintura renacentista, *Muchacha que lee*, de Vittore Carpaccio (1472-1526). (c) Cadena larga de ADN que salió de la pared celular dañada de una bacteria.

(a) (b) (c)

La química en acción LA QUÍMICA Y LA INDUSTRIA QUÍMICA

Muchos estamos familiarizados con los productos químicos comunes de uso doméstico, como los que aparecen en la figura 1.3 ▶, pero pocos estamos conscientes de lo enorme e importante que es la industria química. Las ventas mundiales de sustancias químicas y productos relacionados fabricados en Estados Unidos representan aproximadamente $550 mil millones* anuales. La industria química emplea a más del 10% de todos los científicos e ingenieros, y contribuye de manera importante en la economía estadounidense.

Cada año se producen grandes cantidades de sustancias químicas, las cuales sirven como materia prima para diversos usos, como la manufactura de metales, plásticos, fertilizantes, farmacéuticos, combustibles, pinturas, adhesivos, plaguicidas, fibras sintéticas, chips microprocesadores y muchos otros productos. La tabla 1.1 ▼ muestra una lista de las ocho sustancias químicas más producidas en Estados Unidos. Conforme avancemos en el curso, explicaremos muchas de estas sustancias y sus usos.

Quienes tienen estudios en química, desempeñan diversas actividades en la industria, el gobierno y la docencia. Aquellos que trabajan en la industria química, encuentran empleos como químicos de laboratorio, quienes realizan experimentos para desarrollar nuevos productos (investigación y desarrollo), analizan materiales (control de calidad) o asesoran clientes en el uso de productos (ventas y servicio). Aquellos con más experiencia o capacitación pueden desempeñarse como gerentes o directores de una empresa. Una licenciatura en química también puede prepararlo para desempeñar carreras alternas en educación, medicina, investigación biomédica, informática, trabajo ambiental, ventas técnicas, y para laborar en agencias gubernamentales reguladoras y leyes de patentes.

▲ **Figura 1.3 Sustancias químicas de uso doméstico.** Muchos productos comunes del supermercado tienen composiciones químicas muy sencillas.

TABLA 1.1 ■ Las ocho sustancias químicas más importantes producidas por la industria química durante 2006[a]

Lugar	Sustancia química	Fórmula	Producción en 2006 (miles de millones de libras)	Usos finales principales
1	Ácido sulfúrico	H_2SO_4	79	Fertilizantes, plantas químicas
2	Etileno	C_2H_4	55	Plásticos, anticongelante
3	Cal	CaO	45	Papel, cemento, acero
4	Propileno	C_3H_6	35	Plásticos
5	Ácido fosfórico	H_3PO_4	24	Fertilizantes
6	Amoniaco	NH_3	23	Fertilizantes
7	Cloro	Cl_2	23	Blanqueadores, plásticos, purificación de agua
8	Hidróxido de sodio	$NaOH$	18	Producción de aluminio, jabón

[a]La mayoría de los datos provienen de *Chemical and Engineering News*, 2 de julio de 2007, pp. 57 y 60.

Además, comprender el comportamiento de los átomos y las moléculas nos permite entender mejor otras áreas de la ciencia, tecnología e ingeniería modernas.

1.2 CLASIFICACIONES DE LA MATERIA

Comencemos nuestro estudio de la química analizando algunas formas fundamentales en las que se clasifica y describe la materia. Dos formas principales de clasificar la materia son de acuerdo con su estado físico (como gas, líquido o sólido), y de acuerdo con su composición (como elemento, compuesto o mezcla).

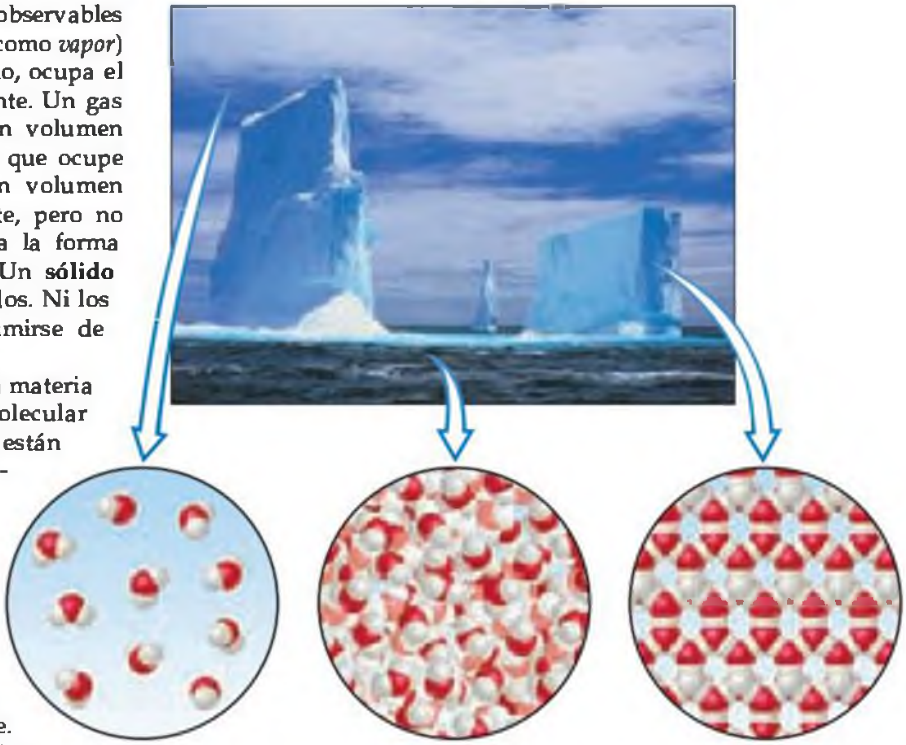
Estados de la materia

Una muestra de materia puede ser un gas, un líquido o un sólido. Estas tres formas de materia se conocen como **estados de la materia**. Estos estados de la materia di-

* Las cantidades presentadas en este libro están especificadas en dólares estadounidenses, a menos que se especifique otra moneda y son ilustrativas.

fieren en algunas de sus propiedades observables más simples. Un **gas** (también conocido como *vapor*) no tiene volumen o forma fija; en cambio, ocupa el volumen y toma la forma de su recipiente. Un gas puede comprimirse para que ocupe un volumen más pequeño, o puede expandirse para que ocupe uno más grande. Un **líquido** tiene un volumen definido, independiente de su recipiente, pero no tiene forma específica. Un líquido toma la forma de la parte que ocupa del recipiente. Un **sólido** tiene tanto forma como volumen definidos. Ni los líquidos ni los sólidos pueden comprimirse de manera apreciable.

Las propiedades de los estados de la materia pueden comprenderse en el nivel molecular (Figura 1.4 ▸). En un gas las moléculas están muy separadas y se mueven a altas velocidades, colisionan repetidamente entre sí y con las paredes del recipiente. Al comprimir un gas disminuye el espacio entre las moléculas y se incrementa la frecuencia de las colisiones entre ellas, pero no altera el tamaño o la forma de éstas. En un líquido las moléculas están más cercanas unas de otras, pero aún se mueven rápidamente. Este rápido movimiento permite que se deslicen unas sobre otras; así, un líquido fluye con facilidad. En un sólido las moléculas están firmemente unidas entre sí, por lo general en arreglos definidos dentro de los cuales las moléculas sólo pueden moverse ligeramente de sus posiciones fijas.

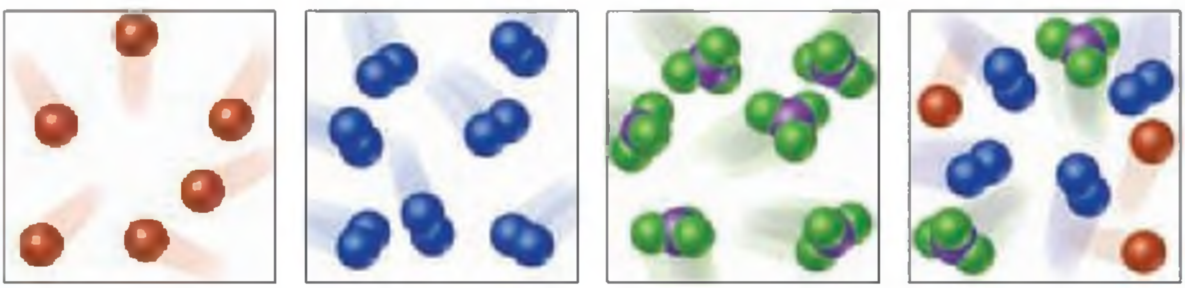


▲ **Figura 1.4 Los tres estados físicos del agua: vapor de agua, agua líquida y hielo.** En esta fotografía vemos los estados líquido y sólido del agua. No podemos ver el vapor de agua. Lo que vemos cuando observamos vapor o nubes son pequeñas gotitas de agua líquida dispersas en la atmósfera. Las vistas moleculares muestran que las moléculas del gas están mucho más separadas que las del líquido y el sólido. Las moléculas del líquido no tienen el arreglo ordenado que vemos en el sólido.

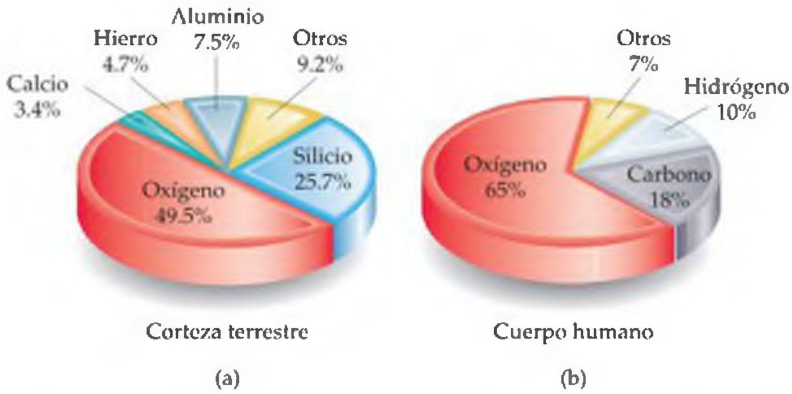
Sustancias puras

La mayoría de las formas de la materia que encontramos, por ejemplo, el aire que respiramos (un gas), la gasolina para los automóviles (un líquido) y la acera en la que caminamos (un sólido), no son químicamente puras. Sin embargo, podemos descomponer o separar estas formas de la materia en diferentes sustancias puras. Una **sustancia pura** (generalmente conocida como *sustancia*) es materia que tiene propiedades definidas y una composición que no varía de una muestra a otra. El agua y la sal de mesa común (cloruro de sodio), que son los componentes principales del agua de mar, son ejemplos de sustancias puras.

Todas las sustancias son elementos o compuestos. Los **elementos** no pueden descomponerse en sustancias más simples. En el nivel molecular, cada elemento se compone de sólo un tipo de átomo [Figura 1.5(a y b) ▾]. Los **compuestos** son sustancias



▲ **Figura 1.5 Comparación molecular de elementos, compuestos y mezclas.** Cada elemento contiene un tipo único de átomos. Los elementos pueden consistir en átomos individuales, como en (a), o en moléculas, como en (b). Los compuestos contienen dos o más átomos diferentes químicamente unidos, como en (c). Una mezcla contiene las unidades individuales de sus componentes, como muestra (d), como átomos y moléculas.



▶ **Figura 1.6 Abundancia relativa de elementos.** Elementos en porcentaje en masa en (a) la corteza terrestre (incluidos los océanos y la atmósfera) y (b) el cuerpo humano.

que contienen dos o más elementos; contienen dos o más tipos de átomos [Figura 1.5(c)]. Por ejemplo, el agua es un compuesto constituido de dos elementos: hidrógeno y oxígeno. La figura 1.5(d) muestra una mezcla de sustancias. Las **mezclas** son combinaciones de dos o más sustancias en las que cada sustancia mantiene su propia identidad química.

Elementos

En la actualidad se conocen 117 elementos. Estos elementos varían ampliamente en su abundancia, como muestra la figura 1.6 ▲. Por ejemplo, tan sólo cinco elementos —oxígeno, silicio, aluminio, hierro y calcio— conforman más del 90% de la corteza terrestre (incluidos los océanos y la atmósfera). Asimismo, tan sólo tres elementos (oxígeno, carbono e hidrógeno) constituyen más del 90% de la masa del cuerpo humano.

Algunos de los elementos más comunes se encuentran en la tabla 1.2▼, junto con las abreviaturas químicas, o *símbolos* químicos, que se utilizan para denotarlos. El símbolo de cada elementos consiste en una o dos letras, en el que la primera letra es mayúscula. Estos símbolos se derivan, en su mayoría, del nombre en inglés del elemento, pero en ocasiones provienen de un nombre extranjero (última columna de la tabla 1.2). Tendrá que saber estos símbolos y aprender otros conforme los vayamos mencionando en el libro.

Todos los elementos conocidos y sus símbolos se listan en la parte interior de la portada de este libro. La tabla en la que el símbolo de cada elemento aparece encerrado en un cuadro se conoce como *tabla periódica*. En la tabla periódica los elementos están acomodados en columnas verticales, de tal manera que los elementos muy relacionados, con propiedades similares, se agrupen juntos. En la sección 2.5 describiremos con más detalle la tabla periódica.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué elemento es más abundante tanto en la corteza terrestre como en el cuerpo humano?, ¿cuál es el símbolo de ese elemento?

Compuestos

La mayoría de los elementos puede interactuar con otros para formar compuestos. Por ejemplo, considere que cuando el hidrógeno gaseoso arde en oxígeno, estos dos

TABLA 1.2 ■ Algunos elementos comunes y sus símbolos

Carbono	C	Aluminio	Al	Cobre	Cu (de *cuprum*)
Flúor	F	Bromo	Br	Hierro	Fe (de *ferrum*)
Hidrógeno	H	Calcio	Ca	Plomo	Pb (de *plumbum*)
Yodo	I	Cloro	Cl	Mercurio	Hg (de *hydrargyrum*)
Nitrógeno	N	Helio	He	Potasio	K (de *kalium*)
Oxígeno	O	Litio	Li	Plata	Ag (de *argentum*)
Fósforo	P	Magnesio	Mg	Sodio	Na (de *natrium*)
Azufre	S	Silicio	Si	Estaño	Sn (de *stannum*)

▲ **Figura 1.7** **Electrólisis del agua.** El agua se descompone (o separa) en sus elementos componentes, hidrógeno y oxígeno, cuando a través de ella se pasa una corriente eléctrica directa. El volumen del hidrógeno, el cual se colecta en el tubo derecho del aparato, es el doble del volumen del oxígeno, el cual se colecta en el tubo izquierdo.

elementos se combinan para formar el compuesto agua. De manera inversa, el agua puede descomponerse en sus elementos componentes al pasar una corriente eléctrica a través de ella, como muestra la figura 1.7▲. El agua pura, independientemente de su fuente, consiste en 11% de hidrógeno y 89% de oxígeno en masa. Esta composición macroscópica corresponde a la composición molecular, la cual consiste en dos átomos de hidrógeno combinados con un átomo de oxígeno:

Átomo de hidrógeno (expresado como H)

Átomo de oxígeno (expresado como O)

Molécula de agua (expresada como H_2O)

Los elementos hidrógeno y oxígeno por sí mismos existen en la naturaleza como moléculas diatómicas (es decir, de dos átomos):

Molécula de oxígeno (expresada como O_2)

Molécula de hidrógeno (expresada como H_2)

Como se observa en la tabla 1.3▼, las propiedades del agua no se parecen a las propiedades de sus elementos componentes. El hidrógeno, el oxígeno y el agua son sustancias únicas como consecuencia de que sus respectivas moléculas son únicas.

TABLA 1.3 ■ Comparación del agua, hidrógeno y oxígeno

	Agua	Hidrógeno	Oxígeno
Estado[a]	Líquido	Gas	Gas
Punto de ebullición normal	100 °C	−253 °C	−183 °C
Densidad[a]	1000 g/L	0.084 g/L	1.33 g/L
Inflamable	No	Sí	No

[a]A temperatura ambiente y presión atmosférica estándar (vea la sección 10.2).

La observación de que la composición elemental de un compuesto puro siempre es la misma se conoce como **ley de la composición constante** (o **ley de las proporciones definidas**). El químico francés Joseph Louis Proust (1754-1826) fue el primero en proponer esta ley alrededor de 1800. Aunque esta ley se ha conocido durante 200 años, entre ciertas personas aún persiste la creencia general de que existe una diferencia fundamental entre los compuestos preparados en el laboratorio y los compuestos correspondientes que se encuentran en la naturaleza. Sin embargo, un compuesto puro tiene la misma composición y propiedades, independientemente de su fuente. Tanto los químicos como la naturaleza deben utilizar los mismos elementos y sujetarse a las mismas leyes naturales. Cuando dos materiales difieren en su composición y propiedades, sabemos que están formados por compuestos diferentes, o que difieren en grado de pureza.

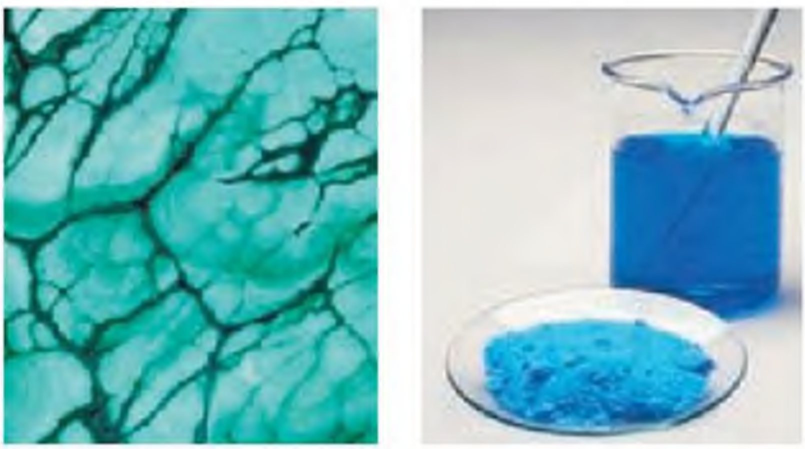
PIÉNSELO UN POCO

El hidrógeno, el oxígeno y el agua están formados por moléculas. ¿Qué es lo que hace que una molécula de agua sea un compuesto, y que el hidrógeno y el oxígeno sean elementos?

Mezclas

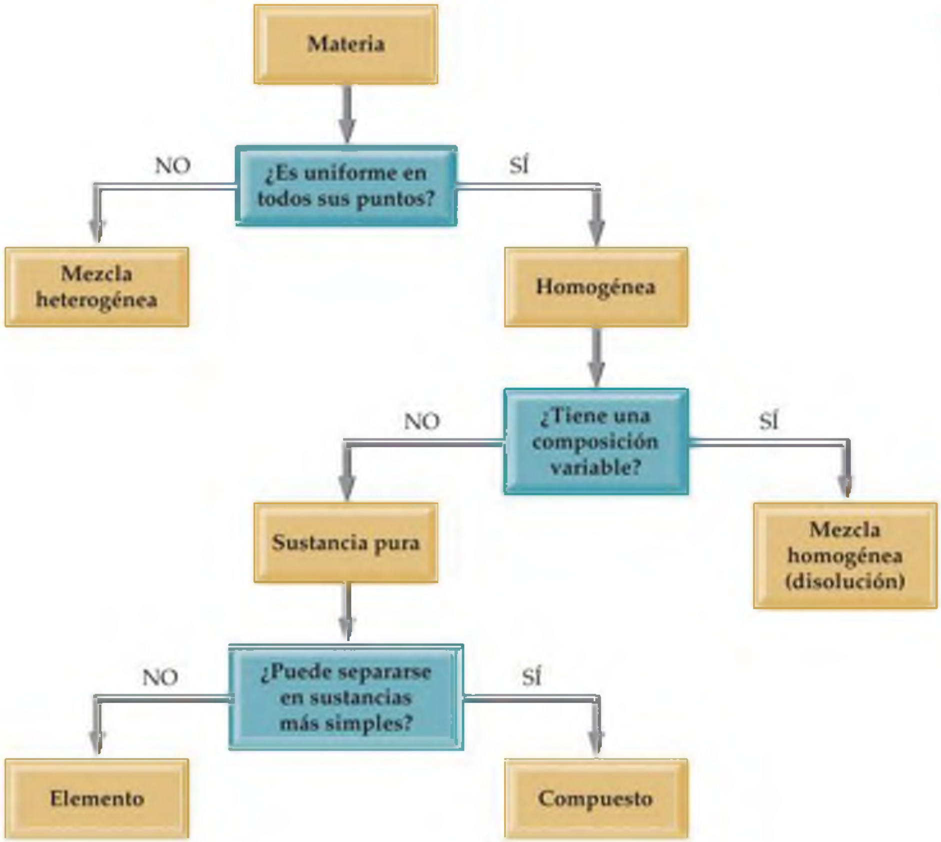
La mayor parte de la materia que conocemos consiste en mezclas de diferentes sustancias. Cada sustancia de una mezcla conserva su propia identidad química y sus propiedades. En contraste con una sustancia pura que tiene una composición fija, la composición de una mezcla puede variar. Por ejemplo, una taza de café endulzado puede contener poca o mucha azúcar. Las sustancias que conforman una mezcla (como el azúcar y el agua) se conocen como *componentes* de la mezcla.

Algunas mezclas no tienen la misma composición, propiedades y apariencia en todos sus puntos. Por ejemplo, la textura y apariencia de las rocas y la madera varían en cualquier muestra típica. Tales mezclas son *heterogéneas* [Figura 1.8(a) ▼]. Aquellas mezclas que son uniformes en todos sus puntos son *homogéneas*. El aire es una mezcla homogénea de las sustancias gaseosas nitrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de otras sustancias. El nitrógeno en el aire tiene todas las propiedades del nitrógeno puro, ya que tanto la sustancia pura como la mezcla contienen las mismas moléculas de nitrógeno. La sal, el azúcar y muchas otras sustancias se disuelven en agua para formar mezclas homogéneas [Figura 1.8(b)]. Las mezclas homogéneas también se conocen como **disoluciones**. Aunque el término disolución nos trae a la mente la imagen de un líquido en un vaso o en un frasco, las disoluciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. La figura 1.9 ▶ resume la clasificación de la materia en elementos, compuestos y mezclas.



(a) (b)

▶ **Figura 1.8 Mezclas.** (a) Muchos materiales comunes, incluidas las rocas, son heterogéneos. Esta fotografía amplificada corresponde a la malaquita, un mineral de cobre. (b) Las mezclas homogéneas se conocen como disoluciones. Muchas sustancias, incluido el sólido azul que aparece en esta fotografía (sulfato de cobre), se disuelven en agua para formar disoluciones.



◀ **Figura 1.9 Clasificación de la materia.** En el nivel químico, toda la materia se clasifica finalmente como elementos o compuestos.

EJERCICIO RESUELTO 1.1 | **Cómo diferenciar elementos, compuestos y mezclas**

El "oro blanco", utilizado en joyería, contiene oro y otro metal "blanco" como el paladio. Dos muestras distintas de oro blanco difieren en las cantidades relativas de oro y paladio que ellas contienen. Ambas muestras son uniformes en la composición en todos sus puntos. Sin saber algo más sobre los materiales, utilice la figura 1.9 para clasificar el oro blanco.

SOLUCIÓN

Debido a que el material es uniforme en todos sus puntos, es homogéneo. Debido a que su composición difiere en las dos muestras, no puede ser un compuesto. Por lo tanto, debe ser una mezcla homogénea.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La aspirina está formada por un 60.0% de carbono, 4.5% de hidrógeno y 35.5% de oxígeno en masa, independientemente de su fuente. Utilice la figura 1.9 para caracterizar y clasificar la aspirina.

Respuesta: Es un compuesto ya que tiene una composición constante y puede separarse en varios elementos.

1.3 PROPIEDADES DE LA MATERIA

Toda sustancia tiene un conjunto único de propiedades. Por ejemplo, las propiedades listadas en la tabla 1.3 nos permiten distinguir entre sí el hidrógeno, el oxígeno y el agua. Las propiedades de la materia pueden clasificarse como físicas o químicas. Podemos observar las **propiedades físicas** sin cambiar la identidad y composición de la sustancia. Estas propiedades incluyen color, olor, densidad, punto de fusión, punto de ebullición y dureza. Las **propiedades químicas** describen la forma en que una sustancia puede cambiar, o *reaccionar*, para formar otras sustancias. Una propiedad química común es la inflamabilidad, que es la capacidad de una sustancia de arder en presencia de oxígeno.

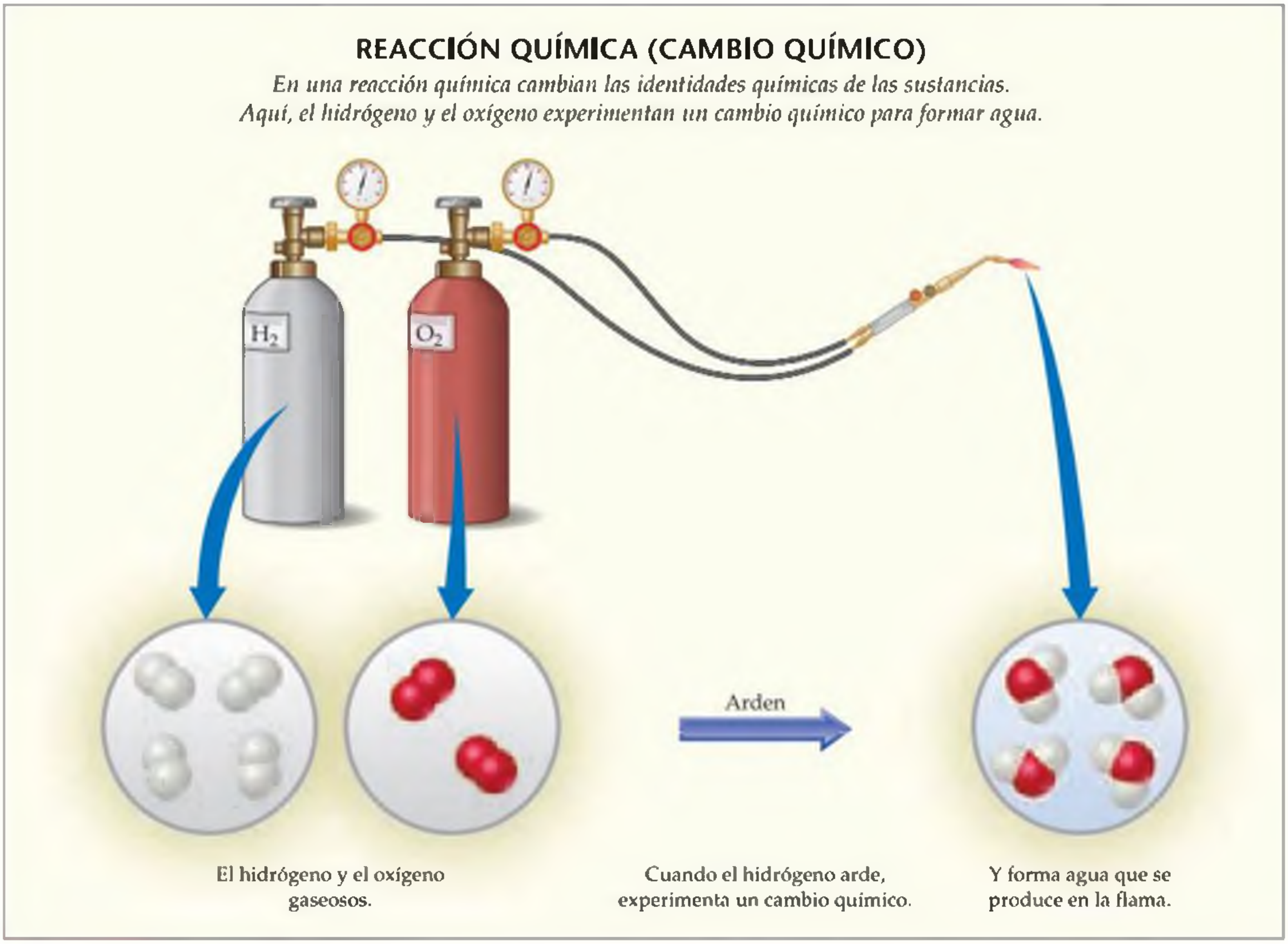
Algunas propiedades como la temperatura, punto de fusión y densidad se conocen como **propiedades intensivas**. Éstas no dependen de la cantidad de la muestra examinada y son particularmente útiles para la química, ya que muchas de ellas pueden utilizarse para *identificar* sustancias. Las **propiedades extensivas** de las sustancias dependen de la cantidad de la muestra; dos ejemplos son la masa y el volumen. Las propiedades extensivas se relacionan con la *cantidad* de sustancia presente.

Cambios físicos y químicos

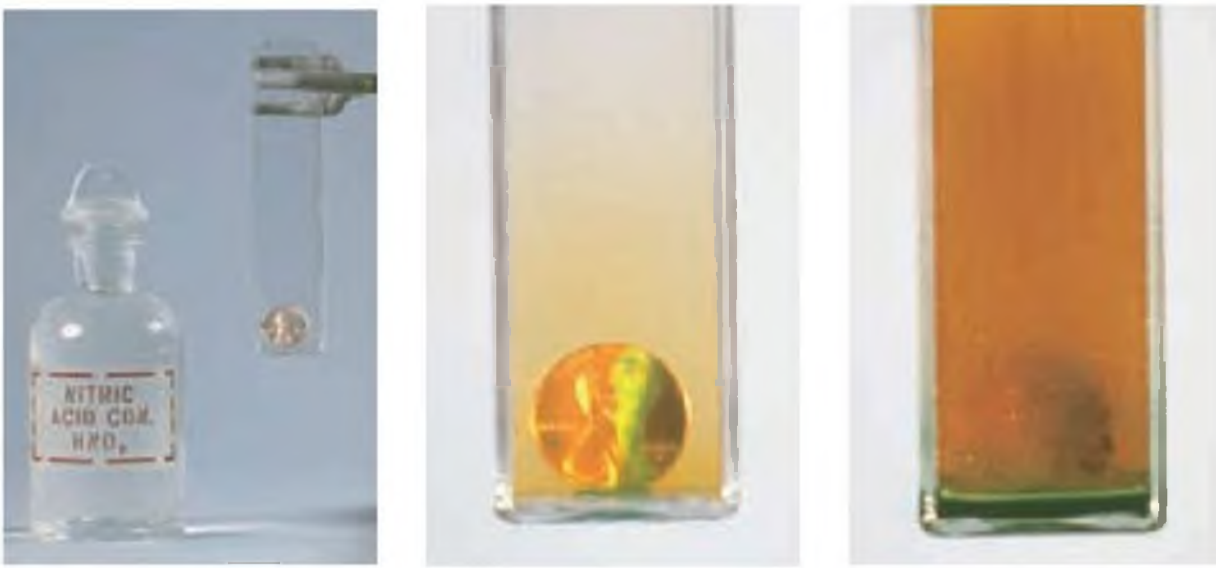
Como sucede con las propiedades de una sustancia, los cambios que las sustancias experimentan pueden clasificarse como físicos o químicos. Durante un **cambio físico**, una sustancia cambia su apariencia física, pero no su composición (es decir, es la misma sustancia antes y después del cambio). La evaporación del agua es un cambio físico. Cuando el agua se evapora, cambia del estado líquido al gaseoso, pero sigue compuesta por moléculas de agua como ilustramos antes en la figura 1.4. Todos los **cambios de estado** (por ejemplo, de líquido a gas, o de líquido a sólido) son cambios físicos.

En un **cambio químico** (también conocido como **reacción química**), una sustancia se transforma en otra químicamente diferente. Por ejemplo, cuando el hidrógeno arde en el aire experimenta un cambio químico, ya que se combina con el oxígeno y forman agua. Una vista del nivel molecular de este proceso se ilustra en la figura 1.10 ▼.

Los cambios químicos pueden ser drásticos. En el siguiente relato, Ira Remsen, autor de un popular libro de química publicado en 1901, describe sus primeras



▲ **Figura 1.10 Una reacción química.**



(a) (b) (c)

▲ **Figura 1.11** **Reacción química entre un centavo de cobre y ácido nítrico.** El cobre disuelto produce una disolución azul verdosa; el gas café rojizo producido es dióxido de nitrógeno.

experiencias con las reacciones químicas. La reacción química que él observó se muestra en la figura 1.11 ▲.

> Mientras leía un libro de química me encontré con la frase "el ácido nítrico actúa sobre el cobre", y decidí investigar lo que esto significaba. Habiendo encontrado un poco de ácido nítrico, sólo me faltaba saber qué significaban las palabras "actúa sobre". En aras de este conocimiento estaba incluso dispuesto a sacrificar una de las pocas monedas de cobre que tenía. Coloqué una de ellas sobre la mesa, abrí un frasco etiquetado como "ácido nítrico", vertí algo del líquido sobre el cobre, y me preparé para efectuar una observación. Pero, ¿qué maravilla contemplaba? La moneda ya había cambiado, y no era un cambio pequeño. Un líquido azul verdoso espumaba y desprendía humos sobre la moneda y la mesa. El aire se volvió de color rojo oscuro. ¿Cómo podía detener esto? Intenté sujetar la moneda y lanzarla por la ventana; aprendí otra cosa, el ácido nítrico actúa sobre los dedos. El dolor me llevó a realizar otro experimento no premeditado, froté mis dedos contra mi pantalón y descubrí que el ácido nítrico actuaba sobre éste. Ése fue el experimento más impresionante que realicé. Incluso ahora lo sigo relatando con interés; fue una revelación para mí. Resulta claro que la única manera de aprender tipos de acciones tan extraordinarias es ver los resultados, experimentar y trabajar en el laboratorio.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los siguientes es un cambio físico, y cuál un cambio químico? Explique su respuesta. **(a)** Las plantas utilizan dióxido de carbono y agua para producir azúcar. **(b)** El vapor de agua en el aire, en un día frío forma escarcha.

Separación de mezclas

Debido a que cada componente de una mezcla mantiene sus propiedades, podemos separar una mezcla en sus componentes si aprovechamos las diferencias en sus propiedades. Por ejemplo, una mezcla heterogénea de limaduras de hierro y limaduras de oro podría separarse de manera individual mediante el color del hierro y del oro. Un método menos tedioso sería utilizar un imán para atraer las limaduras de hierro, y dejar las de oro. También podemos aprovechar una importante diferencia química entre estos dos metales: muchos ácidos disuelven el hierro, pero no el oro. Entonces, si colocamos nuestra mezcla en el ácido apropiado, éste disolvería al hierro pero no al oro. Después podríamos separarlos por *filtración*; el procedimiento

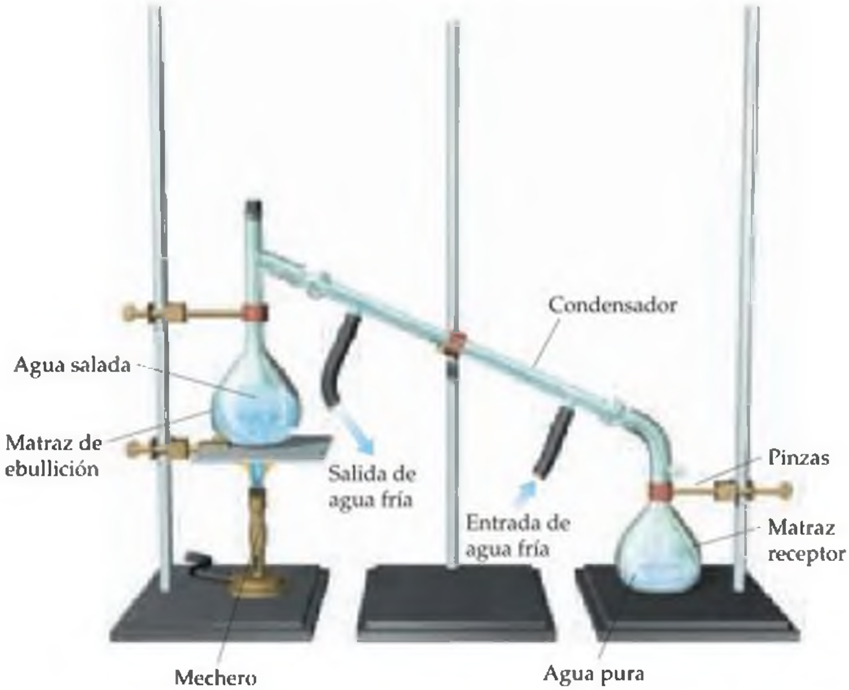
se ilustra en la figura 1.12 ◀. Tendríamos que utilizar otras reacciones químicas, las cuales aprenderemos más adelante para transformar el hierro disuelto de nuevo en metal.

Un método importante para separar los componentes de una mezcla homogénea es la *destilación*, un proceso que depende de las diferentes capacidades de las sustancias de formar gases. Por ejemplo, si calentamos una disolución de sal y agua, el agua se evapora, formando un gas, y la sal permanece. El vapor de agua puede convertirse de nuevo en líquido sobre las paredes de un condensador, como muestra el aparato de la figura 1.13 ▼.

Las diferentes capacidades de las sustancias de adherirse a las superficies de varios sólidos, como el papel y el almidón, también pueden utilizarse para separar mezclas. Esta capacidad es la base de la *cromatografía* (literalmente "la escritura de los colores"), una técnica que puede producir resultados hermosos y sorprendentes. En la figura 1.14 ▼ aparece un ejemplo de la separación cromatográfica de una tinta.

(a) (b)

▲ **Figura 1.12 Separación por filtración.** La mezcla de un sólido y un líquido se vierte a través de un medio poroso, en este caso papel filtro. El líquido pasa a través del papel mientras que el sólido permanece en él.



▶ **Figura 1.13 Destilación.** Aparato sencillo para separar una disolución de cloruro de sodio (agua salada) en sus componentes. Al hervir la disolución, el agua se evapora; después se condensa y se recibe en el matraz receptor. Una vez que el agua se evaporó por completo, el cloruro de sodio puro permanece en el matraz de ebullición.

(a) (b) (c)

▶ **Figura 1.14 Separación de una tinta en sus componentes mediante la cromatografía en papel.** (a) El agua comienza a subir por el papel. (b) El agua pasa por el punto de tinta aplicado, y disuelve los diferentes componentes de la tinta a velocidades diferentes. (c) La tinta se ha separado en sus varios componentes.

Un panorama detallado EL MÉTODO CIENTÍFICO

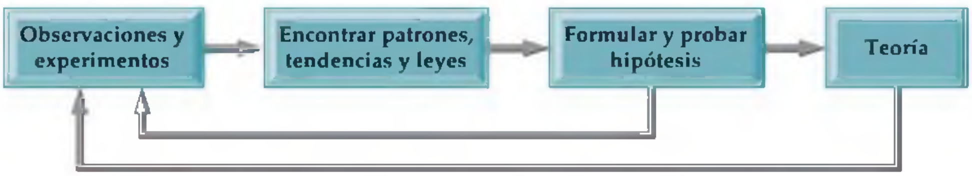
Aunque dos científicos rara vez abordan el mismo problema exactamente de la misma manera, utilizan lineamientos para la práctica de la ciencia, los cuales se conocen como **método científico**. Estos lineamientos se resumen en la figura 1.15▼. Comenzamos nuestro estudio recabando información, o *datos*, mediante la observación y experimentación. Sin embargo, la recolección de información no es el objetivo final. El objetivo es encontrar un patrón o sentido del orden en nuestras observaciones, y comprender el origen de este orden.

Cuando realizamos experimentos podemos comenzar observando patrones que puedan llevarnos a una *explicación tentativa*, o **hipótesis**, que nos guíe en la planeación de experimentos adicionales. En algún momento, podremos relacionar un gran número de observaciones en una sola afirmación o ecuación llamada ley científica. Una **ley científica** *es una afirmación verbal concisa o una ecuación matemática que resume una amplia variedad de observaciones y experiencias.* Tendemos a pensar en las leyes de la naturaleza como las reglas básicas bajo las cuales ella opera. Sin embargo, no es tanto que la materia obedezca las leyes de la naturaleza, sino que estas leyes describen el comportamiento de la materia.

En muchas etapas de nuestros estudios podemos proponer explicaciones a los comportamientos particulares de la naturaleza. Si una hipótesis es lo suficientemente general, y efectiva de manera constante para predecir los hechos aún por observar, se convierte en una teoría. Una **teoría** *es una explicación de las causas generales de ciertos fenómenos, con evidencias o hechos considerables que la apoyan*. Por ejemplo, la teoría de la relatividad de Einstein fue una forma nueva que revolucionó nuestra concepción sobre el espacio y el tiempo; sin embargo, fue más que una simple hipótesis, ya que podía utilizarse para hacer predicciones que podían probarse de manera experimental. Cuando se realizaban estos experimentos, los resultados por lo general coincidían con las predicciones y no podían explicarse con teorías anteriores. Así, la teoría de la relatividad tenía sustento, pero no podía demostrarse. De hecho, nunca es posible demostrar que las teorías son correctas en su totalidad.

Conforme avancemos en el libro, pocas veces tendremos la oportunidad de comentar las dudas, conflictos, diferencias de personalidades, y los cambios de percepción que han provocado nuestras ideas actuales. Debemos ser conscientes de que el hecho de que podamos presentar los resultados de la ciencia de manera concisa y nítida en los libros, no significa que el progreso científico sea continuo, cierto y predecible. Algunas de las ideas que presentamos en este libro necesitaron siglos en desarrollarse e involucraron a muchos científicos. Adquirimos nuestra visión del mundo natural apoyándonos en los científicos que vinieron antes que nosotros. Aprovechemos esta visión. Cuando estudie ejercite su imaginación. No tema hacer preguntas audaces cuando le vengan a la mente. Podría fascinarle lo que descubra!

Ejercicio relacionado: 1.57



▲ **Figura 1.15 El método científico.** El método científico es un enfoque general para resolver problemas que requiere observaciones, búsqueda de patrones en las observaciones, formulación de hipótesis para explicarlas y comprobación de esas hipótesis con experimentos adicionales. Aquellas hipótesis que superan tales pruebas y demuestran su utilidad para explicar y predecir un comportamiento se conocen como teorías.

1.4 UNIDADES DE MEDICIÓN

Muchas propiedades de la materia son *cuantitativas*; es decir, están asociadas con números. Cuando un número representa una cantidad medida, siempre deben especificarse las unidades de esa cantidad. Decir que la longitud de un lápiz es 17.5 no tiene sentido. Al expresar el número con sus unidades, 17.5 centímetros (cm), especificamos adecuadamente la longitud. Las unidades utilizadas para mediciones científicas son las del **sistema métrico**.

El sistema métrico, que se desarrolló por primera vez en Francia a finales del siglo XVIII, se utiliza como el sistema de medición en casi todos los países del mundo. Estados Unidos ha utilizado tradicionalmente el sistema inglés, aunque el uso del sistema métrico se ha vuelto más común. Por ejemplo, el contenido de la mayoría de los comestibles enlatados y refrescos de los supermercados aparecen tanto en unidades métricas como inglesas, como muestra la figura 1.16▶.

▲ **Figura 1.16 Unidades métricas.** Las mediciones métricas se vuelven cada vez más comunes en Estados Unidos, como lo ejemplifica el volumen impreso en este refresco en lata.

Unidades SI

En 1960 se llegó a un acuerdo internacional que especificaba un conjunto de unidades métricas particulares para utilizarse en las mediciones científicas. Estas unidades

TABLA 1.4 ■ Unidades fundamentales SI

Cantidad física	Nombre de la unidad	Abreviatura
Masa	Kilogramo	kg
Longitud	Metro	m
Tiempo	Segundo	s[a]
Temperatura	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	Mol	mol
Corriente eléctrica	Ampere	A
Intensidad luminosa	Candela	cd

[a]La abreviatura seg se utiliza con frecuencia.

se conocen como **unidades SI**, por el francés *Système International d'Unitès*. Este sistema tiene siete *unidades fundamentales* de las que se derivan todas las demás unidades. La tabla 1.4 ▲ lista estas unidades fundamentales y sus símbolos. En este capítulo consideraremos las unidades fundamentales de longitud, masa y temperatura.

En el sistema métrico se utilizan los prefijos para indicar fracciones decimales o múltiplos de varias unidades. Por ejemplo, el prefijo *mili* representa una fracción 10^{-3} de una unidad: un miligramo (mg) es 10^{-3} gramos (g), un milímetro (mm) es 10^{-3} metros (m), y así sucesivamente. La tabla 1.5 ▼ presenta los prefijos más comunes en la química. Cuando utilice unidades SI y resuelva problemas a lo largo del libro, deberá estar familiarizado con el uso de la notación exponencial. Si no es así, o quiere repasarla, consulte el apéndice A.1.

Aunque las unidades que no pertenecen al SI ya casi no se utilizan, algunas aún son de uso común para los científicos. Siempre que encontremos por primera vez en el libro una unidad que no pertenece al SI, también daremos la unidad SI correspondiente.

TABLA 1.5 ■ Prefijos seleccionados que se utilizan en el sistema métrico

Prefijo	Abreviatura	Significado	Ejemplo
Giga	G	10^9	1 gigametro (Gm) = 1×10^9 m
Mega	M	10^6	1 megametro (Mm) = 1×10^6 m
Kilo	k	10^3	1 kilómetro (km) = 1×10^3 m
Deci	d	10^{-1}	1 decímetro (dm) = 0.1 m
Centi	c	10^{-2}	1 centímetro (cm) = 0.01 m
Mili	m	10^{-3}	1 milímetro (mm) = 0.001 m
Micro	μ[a]	10^{-6}	1 micrómetro (μm) = 1×10^{-6} m
Nano	n	10^{-9}	1 nanómetro (nm) = 1×10^{-9} m
Pico	p	10^{-12}	1 picómetro (pm) = 1×10^{-12} m
Femto	f	10^{-15}	1 femtómetro (fm) = 1×10^{-15} m

[a]Ésta es la letra griega mu.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de las siguientes cantidades es la más pequeña: 1 mg, 1 μg o 1 pg?

Longitud y masa

La unidad SI fundamental para la *longitud* es el metro (m), una distancia ligeramente más grande que una yarda. Las relaciones entre el sistema de unidades inglés y el métrico, que utilizaremos con más frecuencia en este libro, aparecen en la contraportada interior. En la sección 1.6 explicaremos cómo convertir unidades del sistema inglés al sistema métrico, y viceversa.

La **masa*** es una medida de la cantidad de material en un objeto. La unidad SI fundamental para la masa es el kilogramo (kg), el cual equivale aproximadamente a 2.2 libras (lb). Esta unidad fundamental es inusual ya que utiliza un prefijo, *kilo-*, en lugar de sólo la palabra *gramo*; obtenemos otras unidades de masa añadiendo prefijos a la palabra *gramo*.

EJERCICIO RESUELTO 1.2 | Uso de prefijos métricos

¿Cuál es el nombre dado a la unidad que equivale a **(a)** 10^{-9} gramos, **(b)** 10^{-6} segundos, **(c)** 10^{-3} metros?

SOLUCIÓN

En cada caso podemos remitirnos a la tabla 1.5 para encontrar el prefijo relacionado con cada una de las fracciones decimales: **(a)** nanogramo, ng, **(b)** microsegundo, μs, **(c)** milímetro, mm.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

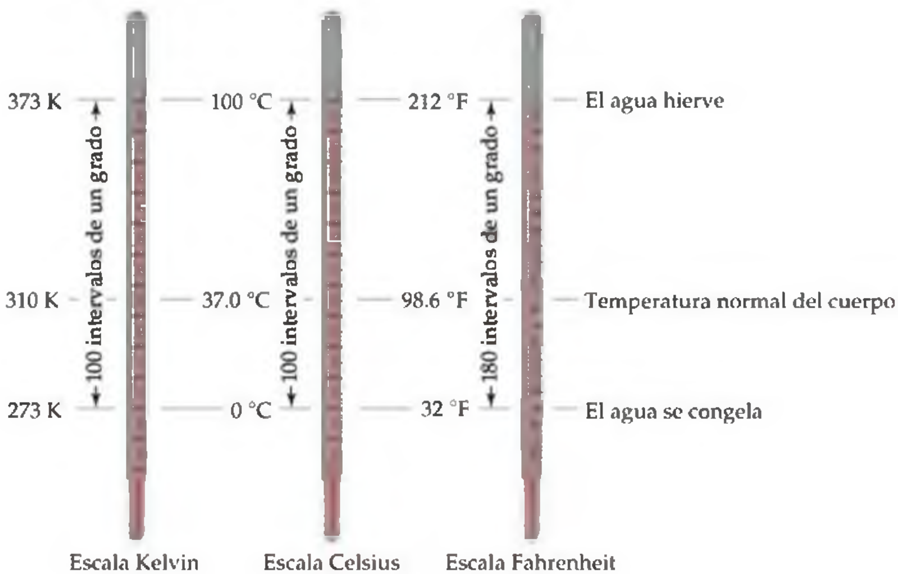
(a) ¿Qué fracción decimal de un segundo representa a un picosegundo, ps? **(b)** Exprese la medición 6.0×10^3 m, utilizando un prefijo para remplazar la potencia de diez. **(c)** Utilice la notación exponencial para expresar 3.76 mg en gramos.
Respuestas: **(a)** 10^{-12} segundos, **(b)** 6.0 km, **(c)** 3.76×10^{-3} g.

Temperatura

La *temperatura* es una medida del calor o frío de un objeto. De hecho, la temperatura es una propiedad física que determina la dirección del flujo de calor. El calor siempre fluye de manera espontánea de una sustancia a mayor temperatura, hacia otra de menor temperatura. De este modo sentimos el influjo del calor cuando tocamos un objeto caliente y sabemos que ese objeto está a mayor temperatura que nuestra mano.

Las escalas de temperatura que se utilizan por lo regular en estudios científicos son la Celsius y la Kelvin. La **escala Celsius** es también la escala cotidiana de temperatura en casi todos los países (Figura 1.17 ▶); originalmente se basó en la asignación de 0 °C al punto de congelación del agua y de 100 °C a su punto de ebullición en el nivel del mar (Figura 1.18 ▼).

▲ **Figura 1.17 Timbre postal australiano.** Muchos países emplean cotidianamente la escala de temperatura Celsius, como ilustra este timbre postal.



◀ **Figura 1.18 Comparación de las escalas de temperatura Kelvin, Celsius y Fahrenheit.** El punto de congelación y de ebullición del agua, así como la temperatura normal del cuerpo humano, se indican en cada una de las escalas.

**La masa y el peso no son términos intercambiables, pero con frecuencia se piensa, erróneamente, que son lo mismo. El peso de un objeto es la fuerza que su masa ejerce debido a la gravedad. En el espacio, donde las fuerzas gravitacionales son muy débiles, un astronauta puede no tener peso, pero no es posible que no tenga masa. De hecho, en el espacio la masa del astronauta es la misma que en la Tierra.*

La **escala Kelvin** es la escala de temperatura del SI, y la unidad SI de temperatura es el kelvin (K). Con el tiempo, la escala Kelvin se basó en las propiedades de los gases; en el capítulo 10 consideraremos sus orígenes. En esta escala el cero es la temperatura más baja que puede alcanzarse, −273.15 °C, una temperatura a la que llamamos *cero absoluto*. Tanto la escala Celsius como la Kelvin tienen unidades del mismo tamaño, es decir, un kelvin tiene el mismo tamaño que un grado Celsius. De este modo, las escalas Kelvin y Celsius se relacionan de la siguiente forma:

$$K = °C + 273.15 \quad [1.1]$$

El punto de congelación del agua, 0 °C, es 273.15 K (Figura 1.18). Observe que no utilizamos el símbolo de grado (°) con temperaturas en la escala Kelvin.

La escala común de temperatura en Estados Unidos es la *escala Fahrenheit*, la cual no se utiliza generalmente en estudios científicos. En dicha escala el agua se congela a 32 °F, y hierve a 212 °F. Las escalas Fahrenheit y Celsius se relacionan de la siguiente forma:

$$°C = \frac{5}{9}(°F - 32) \quad \text{o} \quad °F = \frac{9}{5}(°C) + 32 \quad [1.2]$$

EJERCICIO RESUELTO 1.3 | Conversión de unidades de temperatura

Si un hombre que pronostica el tiempo predice que la temperatura del día alcanzará los 31 °C, ¿cuál es la temperatura predicha en **(a)** K, **(b)** °F?

SOLUCIÓN

(a) Utilizando la ecuación 1.1, tenemos K = 31 + 273 = 304 K

(b) Utilizando la ecuación 1.2, tenemos $°F = \frac{9}{5}(31) + 32 = 56 + 32 = 88\ °F$

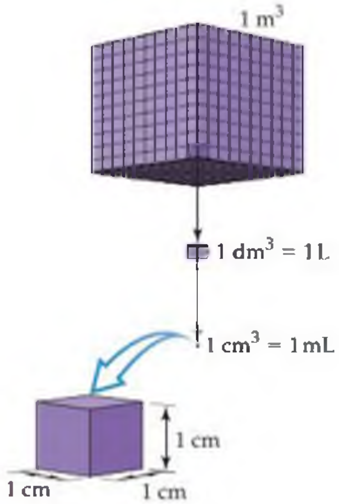
EJERCICIO DE PRÁCTICA

El etilenglicol, el principal ingrediente de los anticongelantes, se congela a −11.5 °C. ¿Cuál es el punto de congelación en **(a)** K, **(b)** °F?

Respuestas: **(a)** 261.7 K, **(b)** 11.3 °F.

Unidades derivadas del SI

Las unidades SI fundamentales de la tabla 1.4 se utilizan para derivar las unidades de otras cantidades. Para hacer esto utilizamos la ecuación que define la cantidad, y sustituimos las unidades fundamentales adecuadas. Por ejemplo, la velocidad se define como la razón de distancia recorrida en un lapso de tiempo. Entonces, la unidad SI para la velocidad es m/s, la cual leemos como "metros por segundo", y que es la unidad SI para la distancia (longitud), m, dividida entre la unidad SI para el tiempo, s. Más adelante en el libro encontraremos muchas unidades derivadas, como la de fuerza, presión y energía. En este capítulo analizaremos las unidades derivadas para el volumen y la densidad.



▲ **Figura 1.19 Relaciones volumétricas.** El volumen ocupado por un cubo que mide 1 m por lado es de un metro cúbico, 1 m^3 (imagen superior). Cada metro cúbico contiene 1000 dm^3 (imagen central). Un litro representa el mismo volumen que un decímetro cúbico, 1 L = 1 dm^3. Cada decímetro cúbico contiene 1000 centímetros cúbicos, 1 dm^3 = 1000 cm^3. Cada centímetro cúbico equivale a 1 mililitro, 1 cm^3 = 1 mL (imagen inferior).

Volumen

El *volumen* de un cubo está dado por su longitud elevada al cubo (longitud)^3. Por lo tanto, la unidad SI para el volumen es la unidad SI para la longitud, m, elevada a la tercera potencia. El metro cúbico, o m^3, es el volumen de un cubo que mide 1 m por cada lado. En química con frecuencia se utilizan unidades más pequeñas como los centímetros cúbicos, cm^3 (algunas veces escritos como cc). Otra unidad de volumen comúnmente utilizada en química es el *litro* (L), el cual equivale a un decímetro cúbico, dm^3, y es ligeramente más grande que un cuarto de galón. El litro es la primera unidad métrica que hemos encontrado que *no* pertenece al SI. En un litro hay 1000 mililitros (mL) (Figura 1.19 ◀), y cada mililitro representa el mismo volumen de un centímetro cúbico: 1 mL = 1 cm^3. Los términos *mililitro* y *centímetro cúbico* se utilizan de manera indistinta para expresar el volumen.

El material de laboratorio para medir el volumen, que se utiliza con mayor frecuencia en química, se ilustra en la figura 1.20 ▶. Las jeringas, buretas y pipetas expulsan los líquidos con mayor precisión que las probetas graduadas. Los matraces volumétricos se utilizan para contener volúmenes específicos de líquido.

◀ **Figura 1.20 Material de vidrio volumétrico común.** La probeta graduada, la jeringa y la bureta se utilizan en los laboratorios para expulsar volúmenes variables de líquido. La pipeta se utiliza para expulsar un volumen específico de líquido. El matraz volumétrico contiene un volumen específico de líquido cuando llega hasta la marca de aforo.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de las siguientes cantidades representa una medición de volumen: 15 m^2; $2.5 \times 10^2\ m^3$; 5.77 L/s?, ¿cómo lo sabe?

Densidad

La **densidad** es una propiedad de la materia que se utiliza bastante para caracterizar una sustancia. La densidad se define como la cantidad de masa por unidad de volumen de la sustancia:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \qquad [1.3]$$

Las densidades de los sólidos y los líquidos comúnmente se expresan en unidades de gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), o en gramos por mililitro (g/mL). Las densidades de algunas sustancias comunes aparecen en la tabla 1.6▼. No es coincidencia que la densidad del agua sea de 1.00 g/mL; el gramo originalmente se definió como la masa de 1 mL de agua, a una temperatura específica. Debido a que la mayoría de las sustancias cambian de volumen cuando se calientan o se enfrían, las densidades dependen de la temperatura. Cuando se reportan densidades la temperatura debe especificarse. Si no se reporta la temperatura, por lo regular suponemos que la temperatura es de 25 °C, cercana a la temperatura ambiente.

Los términos *densidad* y *peso* algunas veces se confunden. Una persona que dice que el hierro pesa más que el aire generalmente quiere decir que el hierro tiene una densidad mayor que la del aire; 1 kg de aire tiene la misma masa que 1 kg de hierro, pero el hierro ocupa un volumen más pequeño, por lo que tiene una mayor densidad. Si combinamos dos líquidos que no se mezclan, el líquido menos denso flotará sobre el líquido más denso.

TABLA 1.6 ■ Densidades de algunas sustancias seleccionadas, a 25 °C

Sustancia	Densidad (g/cm^3)
Aire	0.001
Madera balsa	0.16
Etanol	0.79
Agua	1.00
Etilenglicol	1.09
Azúcar de mesa	1.59
Sal de mesa	2.16
Hierro	7.9
Oro	19.32

La química en acción LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

La química es un campo muy dinámico y activo de la ciencia. Debido a que la química desempeña una función muy importante en nuestras vidas, aparecen casi a diario en las noticias reportajes sobre cuestiones de importancia química. Algunos de ellos hablan sobre avances recientes en el desarrollo de nuevos medicamentos, materiales y procesos. Otros tratan sobre cuestiones ambientales y de seguridad pública. A medida que estudie química, esperamos que desarrolle las habilidades para comprender mejor la importancia que tiene en su vida. Como ejemplos, aquí resumimos algunas historias recientes en las que interviene la química.

Combustibles biológicos, una evaluación concreta

Con la ley de política energética del 2005, el Congreso de Estados Unidos ha dado gran impulso a los combustibles derivados de biomasa, renovables y producidos en casa, como una alternativa al uso de gasolina. La ley requiere que en el 2007, 4 mil millones de galones del llamado combustible renovable se mezclen con gasolina, lo que se incrementaría a 7.5 mil millones de galones para el 2012. Estados Unidos en la actualidad consume alrededor de 140 mil millones de galones de gasolina por año.

Aunque la ley no indica qué combustibles renovables se deben utilizar, el etanol derivado del maíz domina hoy en día las alternativas con un 40% de toda la gasolina que ahora contiene etanol. Una mezcla de 10% de etanol y 90% de gasolina, llamada E10, es la más común ya que puede utilizarse casi en cualquier vehículo. Las mezclas de 85% de etanol y 15% de gasolina, llamadas E85, también se encuentran disponibles pero pueden utilizarse sólo en motores especialmente modificados que tienen los llamados vehículos de combustible flexible (FFVs, por sus siglas en inglés) (Figura 1.21▼).

▲ **Figura 1.21 Una bomba de gasolina que dispensa etanol E85.**

Al hablar de las ventajas y desventajas del etanol existen muchos desacuerdos. En 2006, investigadores de la Universidad de Minnesota calcularon que "Aun cuando se dedicara toda la producción de maíz y soya de Estados Unidos a la producción de biocombustibles, sólo alcanzaría para satisfacer el 12% de la demanda de gasolina y el 6% de la demanda de diesel". Para convertir una gama más amplia de material vegetal en combustibles, a través de una fracción mucho mayor de los vegetales disponibles, sería necesario mejorar estos números de manera sustancial. Debido a que la celulosa de la que está constituida la mayoría de las plantas no se convierte fácilmente en etanol, se necesitaría mucha investigación para resolver este desafiante problema. Mientras tanto, vale la pena reflexionar que una mejora del 3% en la eficiencia del combustible utilizado en los vehículos desplazaría el uso de más gasolina que toda la producción de etanol en el 2006.

Creación de un nuevo elemento

A la lista de los elementos se ha agregado uno nuevo. La producción del elemento más reciente y pesado (el elemento 118) se anunció en octubre de 2006. La síntesis del elemento 118 resultó de los estudios realizados de 2002 a 2006 en el Joint Institute for Nuclear Research (JINR) en Dubna, Rusia. Los científicos del JINR y sus colaboradores del Lawrence Livermore National Laboratory de California anunciaron que habían producido tres átomos del nuevo elemento, un átomo en 2002 y dos más en 2005.

El nuevo elemento se formó bombardeando un objetivo de átomos de californio (elemento 98) con un haz de alta energía consistente en núcleos de átomos de calcio (elemento 20), en un dispositivo llamado acelerador de partículas. En ocasiones, los núcleos de los átomos de dos elementos diferentes se fusionan para formar el nuevo y súper pesado elemento 118. El experimento de 2002 duró cuatro meses y se utilizó un haz de 2.5×10^{19} átomos de calcio para producir un solo átomo del elemento 118.

Los tres átomos del elemento 118, creados durante estos experimentos, vinieron y se fueron literalmente en un instante. En promedio, los átomos sobrevivieron tan sólo 0.9 milisegundos antes de descomponerse.

Estos resultados experimentales fueron recibidos con elogios, pero también con prudencia por parte de otros científicos de la materia, particularmente por la difícil historia del elemento 118. Otro laboratorio de California, el Lawrence Berkeley National Laboratory, anunció que en 1999 descubrió el elemento 118, pero se retractó dos años después cuando en una investigación se encontró que uno de los investigadores había inventado la información.

Este descubrimiento completa un número total de cinco elementos creados por el Livermore-Dubna: los elementos 113, 114, 115, 116 y 118. Al momento de la publicación de este libro, el elemento 118 aún no tiene nombre.

Antibiótico importante modificado para combatir la resistencia de las bacterias

La vancomicina es un antibiótico de último recurso que se utiliza sólo cuando otros agentes antibacterianos no son efectivos. Algunas bacterias han desarrollado cierta resistencia a la vancomicina, lo que llevó a los investigadores a modificar la estructura molecular de la sustancia para hacerla más efectiva en la eliminación

◀ Figura 1.22 **Comparación de grupos CO y CH_2.** Dos moléculas, una que contiene el grupo CO (izquierda) y otra que contiene el grupo CH_2 (derecha). La sutil diferencia entre estas dos moléculas es como la que se produjo cuando se modificó la estructura de la molécula más compleja de vancomicina.

de bacterias. Este método se basó en el conocimiento de que la vancomicina funciona adhiriéndose a cierta proteína, llamada glucoproteína, que es esencial para formar las paredes de las células bacterianas. Los investigadores han sintetizado ahora un antibiótico análogo a la vancomicina, en el que un grupo CO de la molécula se ha transformado en un grupo CH_2 (Figura 1.22▲). Esta modificación molecular incrementa la afinidad del compuesto adherente hacia la glucoproteína de las paredes celulares de las bacterias resistentes a la vancomicina. El análogo es 100 veces más activo que la vancomicina contra las bacterias resistentes a ella.

La historia del agujero

El ozono de la atmósfera superior protege la vida en la Tierra bloqueando los rayos ultravioleta dañinos provenientes del sol. El "agujero de ozono" es una reducción severa de la capa de ozono por encima de la Antártida. Los compuestos producidos por los humanos que liberan cloro y bromo a la estratósfera son los principales causantes del agujero de ozono.

La producción de químicos que reducen la capa de ozono se prohibió desde 1996, aunque continuarán las emisiones de químicos producidos y almacenados antes de esta fecha, y que no se destruyeron o reciclaron. Los científicos predijeron que el agujero de ozono desaparecería en el año 2050 debido a la prohibición. Sin embargo, la World Meteorological Organization 2006/ United Nations Environment Programme Scientific Assessment of Ozone Depletion emitió recientemente su informe y cambió esta estimación. Basándose en una combinación de nuevas mediciones de ozono, modelos de computadoras y cálculos revisados de la acumulación de productos químicos que reducen la capa de ozono, los científicos estiman ahora que la fecha para la completa recuperación del ozono antártico será en 2065.

Sustitución de la bombilla eléctrica a través de la química

Si quiere salvar al mundo del calentamiento global, puede comenzar por cambiar las bombillas eléctricas incandescentes que desperdician casi el 90% de la energía que se les suministra por la producción de calor. Una alternativa prometedora a tomar en cuenta para la sustitución de las bombillas es el campo de los diodos de emisión de luz (LEDs, por sus siglas en inglés). En la actualidad, los LEDs rojos y aquellos que emiten otros colores se encuentran en cualquier parte: en las linternas, en los semáforos, en las luces traseras de los automóviles y en una gran cantidad de aplicaciones electrónicas (Figura 1.23▼). Pero para hacerlos realmente importantes en el mundo es necesario que los LEDs produzcan luz blanca a un costo razonable.

Se están realizando grandes logros al hacer LEDs de alta eficiencia basados en películas orgánicas que emiten luz blanca. En estos dispositivos, un material emisor de luz se intercala entre dos conectores eléctricos. Cuando la electricidad pasa a través de la película orgánica, las partículas con cargas opuestas se combinan y emiten luz. Los LEDs orgánicos blancos han mejorado constantemente, y ahora son tan eficientes como los tubos fluorescentes. Hay mucho trabajo por realizar antes de que estos dispositivos puedan sustituir a las bombillas eléctricas, pero el avance ha sido rápido.

▶ Figura 1.23 **Letrero hecho con LEDs.**

EJERCICIO RESUELTO 1.4 | **Cómo calcular la densidad y cómo utilizarla para determinar el volumen o la masa**

(a) Calcule la densidad del mercurio si 1.00×10^2 g ocupan un volumen de 7.36 cm^3.
(b) Calcule el volumen de 65.0 g de metanol líquido (alcohol de madera) si su densidad es 0.791 g/mL.
(c) ¿Cuál es la masa en gramos de un cubo de oro (densidad = 19.32 g/cm^3) si la longitud del cubo es de 2.00 cm?

SOLUCIÓN

(a) Tenemos la masa y el volumen, entonces de la ecuación 1.3 se obtiene

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1.00 \times 10^2\ \text{g}}{7.36\ \text{cm}^3} = 13.6\ \text{g/cm}^3$$

(b) Si resolvemos la ecuación 1.3 para el volumen y después utilizamos la masa y la densidad dadas, tenemos

$$\text{Volumen} = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{65.0\ \text{g}}{0.791\ \text{g/mL}} = 82.2\ \text{mL}$$

(c) Podemos calcular la masa a partir del volumen del cubo y su densidad. El volumen de un cubo está dado por su longitud al cubo:

$$\text{Volumen} = (2.00\ \text{cm})^3 = (2.00)^3\ \text{cm}^3 = 8.00\ \text{cm}^3$$

Si resolvemos la ecuación 1.3 para la masa y sustituimos el volumen y la densidad del cubo, tenemos

$$\text{Masa} = \text{volumen} \times \text{densidad} = (8.00\ \text{cm}^3)\,(19.32\ \text{g/cm}^3) = 155\ \text{g}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Calcule la densidad de una muestra de cobre de 374.5 g si tiene un volumen de 41.8 cm^3. **(b)** Un estudiante necesita 15.0 g de etanol para un experimento. Si la densidad del etanol es 0.789 g/mL, ¿cuántos mililitros de etanol se necesitan? **(c)** ¿Cuál es la masa, en gramos, de 25.0 mL de mercurio (densidad = 13.6 g/mL)?
Respuestas: **(a)** 8.96 g/cm^3, **(b)** 19.0 mL, **(c)** 340 g.

1.5 INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES

En el trabajo científico encontramos dos tipos de números: los *números exactos* (aquellos cuyos valores se conocen con exactitud), y los *números inexactos* (aquellos cuyos valores tienen cierta incertidumbre). La mayoría de los números exactos que encontraremos en este curso tienen valores definidos. Por ejemplo, en una docena de huevos hay exactamente 12 huevos, en un kilogramo hay exactamente 1000 g, en una pulgada hay exactamente 2.54 cm. El número 1 de cualquier factor de conversión entre unidades, como en 1 m = 100 cm o 1 kg = 2.2046 lb, también es un número exacto. Los números exactos también pueden resultar del conteo de objetos. Por ejemplo, podemos contar el número exacto de canicas en un bote, o el número exacto de personas en un salón de clases.

Los números que se obtienen por mediciones siempre son *inexactos*. El equipo utilizado para medir cantidades siempre tiene limitaciones inherentes (errores de equipo), y hay diferencias en la forma en que las personas realizan la misma medición (errores humanos). Suponga que a 10 estudiantes con 10 balanzas se les da la misma moneda para que determinen su masa. Es probable que las 10 mediciones varíen un poco entre sí por diversas razones. Las balanzas pueden estar calibradas de manera ligeramente distinta, y puede haber diferencias en la forma en que cada estudiante lea la masa de la balanza. Recuerde: *siempre existe incertidumbre en las cantidades medidas*. También el contar grandes cantidades de objetos, por lo general tiene algún error asociado. Por ejemplo, considere la dificultad para obtener la información exacta de un censo en una ciudad, o el conteo de votos en una elección.

PIÉNSELO UN POCO

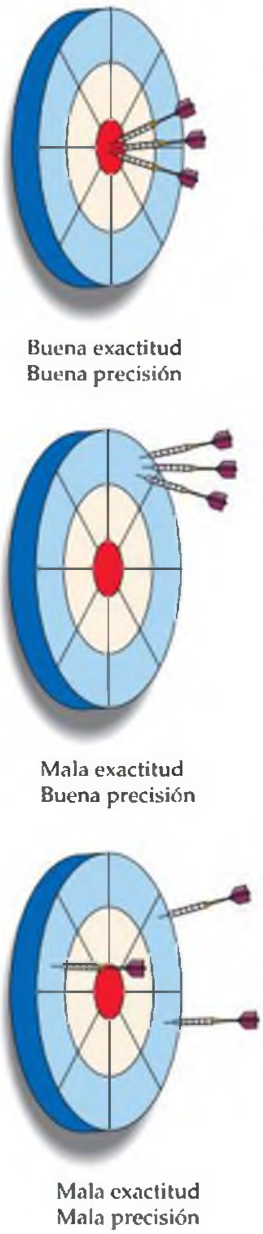
¿Cuál de las siguientes es una cantidad inexacta: **(a)** el número de personas en su clase de química, **(b)** la masa de una moneda, **(c)** el número de gramos en un kilogramo?

Precisión y exactitud

Los términos precisión y exactitud con frecuencia se utilizan para explicar las incertidumbres de los valores medidos. La **precisión** es la medida de qué tanto coinciden

las mediciones individuales entre sí. La **exactitud** se refiere a qué tanto coinciden las mediciones individuales con el valor correcto, o "verdadero". La analogía con dardos distribuidos en un tablero representada en la figura 1.24 ▶, ilustra la diferencia entre estos dos conceptos.

En el laboratorio a menudo realizamos varios "ensayos" del mismo experimento y promediamos los resultados. La precisión de las mediciones con frecuencia se expresa en términos de lo que llamamos la *desviación estándar*, la cual refleja qué tanto difieren las mediciones individuales del promedio, como explicamos en el apéndice A. Si cada vez obtenemos casi el mismo valor, ganamos confianza en nuestras mediciones, es decir, si la desviación estándar es pequeña. Sin embargo, la figura 1.24 nos recuerda que mediciones precisas podrían ser inexactas. Por ejemplo, si una balanza muy sensible está mal calibrada, las masas que medimos podrían ser consistentemente grandes o pequeñas; serán inexactas aun cuando sean precisas.



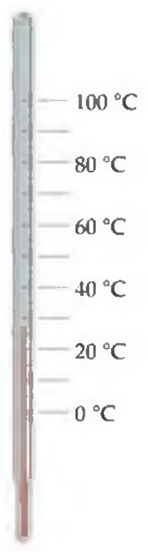
▲ **Figura 1.24 Precisión y exactitud.** La distribución de dardos en el tablero muestra la diferencia entre exactitud y precisión.

Cifras significativas

Suponga que determina la masa de una moneda en una balanza capaz de medir hasta 0.0001 g. Podríamos informar que la masa es de 2.2405 ± 0.0001 g. La notación ± ("más menos") expresa la magnitud de la incertidumbre de su medición. En muchos trabajos científicos omitimos la notación ± en el entendido de que siempre hay cierta incertidumbre en el último dígito de una cantidad medida. Es decir, *las cantidades medidas generalmente se informan de tal manera que sólo el último dígito es incierto.*

La figura 1.25 ▼ muestra un termómetro cuya columna líquida está entre dos marcas de la escala. Podemos leer ciertos dígitos de la escala, y estimar el dígito incierto. A partir de las marcas de la escala del termómetro, vemos que el líquido se encuentra entre los 25 y 30 °C. Podríamos estimar que la temperatura es de 27 °C sin estar completamente seguros del segundo dígito de nuestra medición.

Todos los dígitos de una cantidad medida, incluido el dígito incierto, se conocen como **cifras significativas**. Una masa medida, que se informa como 2.2 g, tiene dos cifras significativas, mientras que una que se informa como 2.2405 g, tiene cinco cifras significativas. A mayor número de cifras significativas, mayor será la certidumbre implícita en la medición. Cuando se realizan varias mediciones de una cantidad, los resultados pueden promediarse, y el número de cifras significativas puede estimarse por medio de métodos estadísticos.



◀ **Figura 1.25 Cifras significativas en las mediciones.** El termómetro tiene marcas cada 5 °C. La temperatura se encuentra entre 25 y 30 °C, y es de aproximadamente 27 °C. Las dos cifras significativas de la medición incluyen al segundo dígito, el cual se estima leyendo entre las marcas de la escala.

EJERCICIO RESUELTO 1.5 | **Cómo relacionar las cifras significativas con la incertidumbre de una medición**

¿Qué diferencia existe entre los valores medidos 4.0 g y 4.00 g?

SOLUCIÓN

Muchas personas dirían que no hay diferencia, pero los científicos notarían la diferencia en el número de cifras significativas de las dos mediciones. El valor 4.0 tiene dos cifras significativas, mientras que 4.00 tiene tres. Esta diferencia implica que la primera medición tiene más incertidumbre. Una masa de 4.0 g indica que la incertidumbre se encuentra en la primera posición decimal de la medición. Entonces, la masa podría ser cualquiera entre 3.9 y 4.1 g, lo que podemos representar como 4.0 ± 0.1 g. Una medición de 4.00 implica que la incertidumbre se encuentra en la segunda posición decimal, por lo que la masa podría ser cualquiera entre 3.99 y 4.01 g, lo que podemos representar como 4.00 ± 0.01 g. Sin más información, no podemos estar seguros si la diferencia en las incertidumbres de las dos mediciones refleja la precisión o la exactitud de la medición.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una balanza tiene una precisión de ± 0.001 g. Una muestra que tiene una masa de aproximadamente 25 g se coloca en esta balanza. ¿Cuántas cifras significativas deberán informarse para esta medición?

Respuesta: Cinco, como en la medición 24.995 g, donde la incertidumbre se encuentra en la tercera posición decimal.

"¡Cielos, son las 12:15:0936420175! Es hora del almuerzo".

Para determinar el número de cifras significativas de una medición debidamente informada, lea el número de izquierda a derecha, contando los dígitos a partir del primero diferente de cero. *En cualquier medición debidamente informada, todos los dígitos diferentes de cero son significativos.* Sin embargo, los ceros pueden utilizarse como parte del valor medido, o simplemente para localizar el punto decimal. Por lo tanto, los ceros pueden ser o no significativos, según como aparezcan en el número. Las siguientes pautas describen las diferentes situaciones en las que intervienen ceros:

1. Los ceros que están *entre* dígitos diferentes de cero siempre son significativos; 1005 kg (cuatro cifras significativas); 1.03 cm (tres cifras significativas).
2. Los ceros *al comienzo* de un número nunca son significativos; simplemente indican la posición del punto decimal; 0.02 g (una cifra significativa); 0.0026 cm (dos cifras significativas).
3. Los ceros que están *al final* de un número son significativos si el número contiene un punto decimal; 0.0200 g (tres cifras significativas); 3.0 cm (dos cifras significativas).

Cuando un número termina con ceros, pero no tiene punto decimal, surge un problema. En tales casos es normal suponer que los ceros no son significativos. La notación exponencial (apéndice A) puede utilizarse para indicar claramente si los ceros al final de un número son significativos. Por ejemplo, una masa de 10,300 g puede expresarse en notación exponencial mostrando tres, cuatro o cinco cifras significativas, según se haya obtenido la medición:

1.03×10^4 g (tres cifras significativas)

1.030×10^4 g (cuatro cifras significativas)

1.0300×10^4 g (cinco cifras significativas)

En estos números, todos los ceros a la derecha del punto decimal son significativos (reglas 1 y 3) (el término exponencial no se añade al número de cifras significativas).

EJERCICIO RESUELTO 1.6 | **Cómo determinar el número de cifras significativas en una medición**

¿Cuántas cifras significativas hay en cada uno de los siguientes números (suponga que cada uno representa a una cantidad medida): **(a)** 4.003, **(b)** 6.023×10^{23}, **(c)** 5000?

SOLUCIÓN

(a) Cuatro; los ceros son cifras significativas. **(b)** Cuatro; el término exponencial no se añade al número de cifras significativas. **(c)** Uno. Suponemos que los ceros no son significativos cuando no hay punto decimal. Si el número tiene más cifras significativas, debe emplearse el punto decimal, o bien, el número debe escribirse en notación exponencial. Por lo tanto, 5000. tiene cuatro cifras significativas, mientras que 5.00×10^3 tiene tres.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántas cifras significativas tiene cada una de las siguientes mediciones: **(a)** 3.549 g, **(b)** 2.3×10^4 cm, **(c)** 0.00134 m^3?

Respuestas: **(a)** cuatro, **(b)** dos, **(c)** tres.

Cifras significativas en el desarrollo de cálculos

Cuando utilizamos las cantidades medidas para realizar cálculos, *la medición más incierta limita la certidumbre de la cantidad calculada y, por lo tanto, determina el número de cifras significativas en la respuesta final*. La respuesta final debe informarse con sólo un dígito de incertidumbre. Para dar seguimiento a las cifras significativas cuando realicemos cálculos, frecuentemente utilizaremos dos reglas, una para la suma y la resta, y otra para la multiplicación y la división.

1. Al *sumar y restar*, el resultado tiene el mismo número de posiciones decimales que la medición con menos posiciones decimales. Cuando el resultado contiene más del número correcto de cifras significativas, debe redondearse. Considere el siguiente ejemplo en el que los dígitos inciertos aparecen en color:

Este número limita el número	20.42	← dos posiciones decimales
de cifras significativas	1.322	← tres posiciones decimales
en el resultado →	83.1	← una posición decimal
	104.842	← se redondea a una posición decimal (104.8)

   Informamos el resultado como 104.8, porque 83.1 sólo tiene una posición decimal.

2. Al *multiplicar y dividir*, el resultado contiene el mismo número de cifras significativas que la medición con menos cifras significativas. Cuando el resultado contiene más del número correcto de cifras significativas, debe redondearse. Por ejemplo, el área de un rectángulo cuyas longitudes medidas son de 6.221 cm y 5.2 cm, debe informarse como 32 cm^2, aunque una calculadora muestre el producto de 6.221 y 5.2 con más dígitos:

$$\text{Área} = (6.221\text{ cm})(5.2\text{ cm}) = 32.3492\text{ cm}^2 \Rightarrow \text{redondeamos a } 32\text{ cm}^2$$

   Redondeamos a dos cifras significativas porque el número menos preciso, 5.2 cm, sólo tiene dos cifras significativas.

Observe que en la suma y la resta se cuentan las posiciones decimales, mientras que en la multiplicación y la división se cuentan las cifras significativas.

Cuando se determina la respuesta final de una cantidad calculada, los números exactos pueden tratarse como si tuvieran un número infinito de cifras significativas. Esta regla se aplica a muchas conversiones de unidades. De este modo, cuando decimos, "hay 12 pulgadas en un pie", el número 12 es exacto y no tenemos que preocuparnos por el número de cifras significativas en él.

Al *redondear números*, asegúrese de que se elimine el dígito que se encuentra más a la izquierda:

- Si el dígito más a la izquierda de los números por eliminar es menor que 5, el número anterior permanece sin cambio. Entonces, al redondear 7.248 a dos cifras significativas, tenemos 7.2.
- Si el dígito más a la izquierda de los números por eliminar es igual o mayor que 5, el número anterior se incrementa en 1. Al redondear 4.735 a tres cifras significativas, tenemos 4.74, y si redondeamos 2.376 a dos cifras significativas, tenemos 2.4.*

EJERCICIO RESUELTO 1.7 | **Cómo determinar el número de cifras significativas en cantidades calculadas**

El ancho, largo y alto de una pequeña caja son 15.5 cm, 27.3 cm y 5.4 cm, respectivamente. Calcule el volumen de la caja utilizando el número correcto de cifras significativas en su respuesta.

**Es probable que su profesor utilice una ligera variante de la regla cuando el dígito más a la izquierda por eliminar sea exactamente 5, si no hay dígitos posteriores o sólo son ceros. Una práctica común es redondear hacia arriba, es decir, hacia el siguiente número mayor si el número por obtener fuera par, y hacia abajo, es decir, hacia el siguiente número menor, en caso contrario. Por lo tanto, 4.7350 se redondearía como 4.74, y 4.7450 también se redondearía como 4.74.*

SOLUCIÓN

El producto del ancho, largo y alto determina el volumen de una caja. Al informar el producto, sólo podemos mostrar las cifras significativas definidas por la dimensión con la menor cantidad de cifras significativas, que en este caso es la altura (dos cifras significativas):

$$\text{Volumen} = \text{ancho} \times \text{largo} \times \text{alto}$$
$$= (15.5 \text{ cm})(27.3 \text{ cm})(5.4 \text{ cm}) = 2285.01 \text{ cm}^3 \Rightarrow 2.3 \times 10^3 \text{ cm}^3$$

Cuando utilizamos una calculadora para realizar estas operaciones, la pantalla muestra 2285.01, lo cual debemos redondear a dos cifras significativas. Debido a que el número resultante es 2300, es mejor expresarlo en notación exponencial, 2.3×10^3, para mostrar claramente dos cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Un velocista tarda 10.5 s en correr 100.00 m. Calcule su velocidad promedio en metros por segundo, y exprese el resultado con el número correcto de cifras significativas.
Respuesta: 9.52 m/s (tres cifras significativas).

EJERCICIO RESUELTO 1.8 | Cómo determinar el número de cifras significativas en una cantidad calculada

Un gas a 25 °C llena un recipiente cuyo volumen es de 1.05×10^3 cm^3. El recipiente más el gas tienen una masa de 837.6 g. El recipiente vacío tiene una masa de 836.2 g. ¿Cuál es la densidad del gas a 25 °C?

SOLUCIÓN

Para calcular la densidad debemos conocer tanto la masa como el volumen del gas. La masa del gas es simplemente la diferencia entre la masa del recipiente lleno y la masa del recipiente vacío:

$$(837.6 - 836.2) \text{ g} = 1.4 \text{ g}$$

Al restar números, determinamos el número de cifras significativas en nuestro resultado, contando las posiciones decimales de cada cantidad. En este caso, cada cantidad tiene una posición decimal, por lo tanto, la masa del gas, 1.4 g, tiene una posición decimal.

Si utilizamos el volumen proporcionado en la pregunta, 1.05×10^3 cm^3, y la definición de densidad, obtenemos

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1.4 \text{ g}}{1.05 \times 10^3 \text{ cm}^3}$$
$$= 1.3 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3 = 0.0013 \text{ g/cm}^3$$

Al dividir cantidades, determinamos el número de cifras significativas de nuestro resultado, contando el número de cifras significativas en cada cantidad. En nuestra respuesta hay dos cifras significativas que corresponden al menor número de cifras significativas de los dos números de la división. Observe que en este ejemplo, al seguir las reglas para determinar cifras significativas, se obtiene una respuesta que sólo contiene dos cifras significativas, aun cuando cada una de las cantidades medidas tenga al menos tres cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Con cuántas cifras significativas debe medirse la masa del recipiente (con y sin gas) del ejercicio resuelto 1.8, para que la densidad por calcular tenga tres cifras significativas?
Respuesta: Cinco (para que la diferencia entre las dos masas tenga tres cifras significativas, tanto la masa del recipiente lleno como la del vacío deben tener dos posiciones decimales. Por lo tanto, cada masa debe medirse con cinco cifras significativas).

Cuando un cálculo involucra dos o más pasos y usted anota las respuestas de los pasos intermedios, conserve al menos un dígito adicional para las respuestas intermedias, aparte del número de cifras significativas. Este procedimiento garantiza que los pequeños errores de redondeo de cada paso no se combinen y afecten el resultado final. Cuando utilice una calculadora, introduzca los números tal cual y sólo redondee la respuesta final. Los errores de redondeo acumulados pueden ser la causa de pequeñas diferencias entre los resultados que obtenga, y las respuestas dadas en el libro para problemas numéricos.

1.6 ANÁLISIS DIMENSIONAL

A lo largo del libro utilizamos un método llamado **análisis dimensional** como una herramienta para la solución de problemas. En el análisis dimensional tomamos en cuenta a las unidades en todos los cálculos. Las unidades se multiplican, se dividen o se "cancelan" entre sí. El análisis dimensional ayuda a garantizar que las

soluciones a los problemas tengan las unidades adecuadas. Además, proporciona una forma sistemática para resolver muchos problemas numéricos, y verificar nuestras soluciones de posibles errores.

La clave para utilizar el análisis dimensional es el uso correcto de los factores de conversión para cambiar de una unidad a otra. Un **factor de conversión** es una fracción cuyo numerador y denominador representan a la misma cantidad expresada en unidades diferentes. Por ejemplo, 2.54 cm y 1 in representan la misma longitud, 2.54 cm = 1 in. Esta relación nos permite escribir dos factores de conversión:

$$\frac{2.54\ \text{cm}}{1\ \text{in}} \quad \text{y} \quad \frac{1\ \text{in}}{2.54\ \text{cm}}$$

Utilizamos el primero de estos factores para convertir pulgadas en centímetros. Por ejemplo, la longitud en centímetros de un objeto que mide 8.50 in de largo está dada por

$$\text{Número de centímetros} = (8.50\ \cancel{\text{in}})\ \frac{2.54\ \text{cm}}{1\ \cancel{\text{in}}} = 21.6\ \text{cm}$$

Unidad deseada

Unidad dada

La unidad de pulgadas en el denominador del factor de conversión cancela la unidad de pulgadas del dato proporcionado (8.50 *in*). La unidad de centímetros en el numerador del factor de conversión se vuelve la unidad de la respuesta final. Debido a que el numerador y el denominador de un factor de conversión son iguales, multiplicar cualquier cantidad por un factor de conversión equivale a multiplicarla por el número 1 y, por lo tanto, no cambia el valor intrínseco de la cantidad. La longitud 8.50 in es la misma que la longitud 21.6 cm.

En general, comenzamos cualquier conversión analizando las unidades de los datos proporcionados y las unidades que deseamos. Después nos preguntamos qué factores de conversión tenemos disponibles para que nos conduzcan de las unidades de la cantidad dada, a las de la cantidad deseada. Cuando multiplicamos una cantidad por un factor de conversión, las unidades se multiplican y se dividen de la siguiente manera:

$$\cancel{\text{Unidad dada}} \times \frac{\text{unidad deseada}}{\cancel{\text{unidad dada}}} = \text{unidad deseada}$$

Si las unidades deseadas no se obtienen en un cálculo, entonces seguramente cometimos un error en alguna parte. Una revisión cuidadosa de las unidades por lo general revela el origen del error.

EJERCICIO RESUELTO 1.9 | Conversión de unidades

Si una mujer tiene una masa de 115 lb, ¿cuál es su masa en gramos? (utilice las relaciones entre unidades que aparecen en la contraportada interior del libro).

SOLUCIÓN

Debido a que queremos cambiar de lb a g, buscamos la relación entre estas unidades de masa. En la contraportada interior vemos que 1 lb = 453.6 g. Para cancelar las libras y dejar los gramos escribimos el factor de conversión con gramos en el numerador, y las libras en el denominador:

$$\text{Masa en gramos} = (115\ \text{lb})\left(\frac{453.6\ \text{g}}{1\ \text{lb}}\right) = 5.22 \times 10^4\ \text{g}$$

La respuesta sólo debe expresarse con tres cifras significativas; el número de cifras significativas en 115 lb. El proceso que utilizamos aparece en el diagrama al margen.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice un factor de conversión de la contraportada interior para determinar la longitud en kilómetros de una carrera de automóviles de 500.0 mi.

Respuesta: 804.7 km.

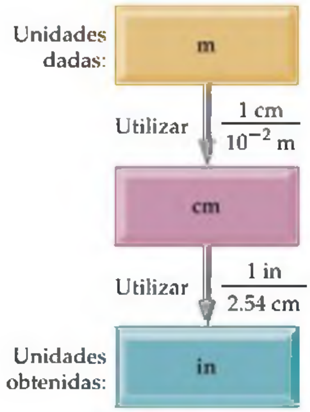
Estrategias en química ESTIMACIÓN DE RESPUESTAS

En cierta ocasión, un amigo afirmó burlonamente que las calculadoras lo hacían obtener la respuesta incorrecta con mayor rapidez. Lo que quería decir con esto era que, a menos que tuviera la estrategia correcta para resolver un problema y oprimiera los números correctos, su respuesta sería incorrecta. Sin embargo, si aprende a *estimar* las respuestas, podrá verificar si las respuestas de sus cálculos son razonables.

La idea es realizar cálculos aproximados con números redondeados, de tal manera que se puedan llevar a cabo con facilidad operaciones aritméticas sin una calculadora. A este procedimiento generalmente se le conoce como de estimaciones "aproximadas", lo que significa que, si bien no proporciona una respuesta exacta, sí nos da una casi correcta. Si trabajamos con unidades empleando el análisis dimensional y la estimación de respuestas, podemos verificar fácilmente si los resultados de nuestros cálculos son razonables o no.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo determinamos cuántos dígitos utilizar en los factores de conversión, como en el caso de libras y gramos del ejercicio resuelto 1.9?



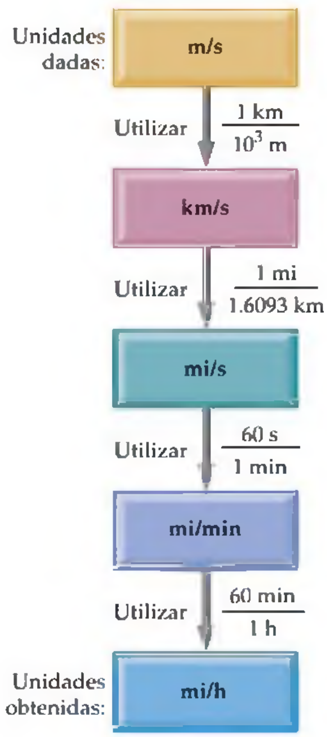
Uso de dos o más factores de conversión

Con frecuencia es necesario utilizar varios factores de conversión para resolver un problema. Como ejemplo, convirtamos a pulgadas la longitud de una varilla de 8 m. La tabla de la contraportada interior no proporciona la relación entre metros y pulgadas. Sin embargo, sí nos proporciona la relación entre centímetros y pulgadas, 1 in = 2.54 cm. A partir de lo que ya conocemos sobre los prefijos métricos, sabemos que 1 cm = 10^{-2} m. Así, podemos efectuar la conversión paso por paso, primero de metros a centímetros y después de centímetros a pulgadas, como muestra el diagrama al margen.

Si combinamos la cantidad dada (8.00 m) con los dos factores de conversión, obtenemos

$$\text{Número de pulgadas} = (8.00\ \text{m})\left(\frac{1\ \text{cm}}{10^{-2}\ \text{m}}\right)\left(\frac{1\ \text{in}}{2.54\ \text{cm}}\right) = 315\ \text{in}$$

El primer factor de conversión se aplica para cancelar los metros y convertir la longitud a centímetros; es por esto que los metros se escriben en el denominador, y los centímetros en el numerador. El segundo factor de conversión se escribe para cancelar los centímetros, por lo que tiene a los centímetros en el denominador y las pulgadas (la unidad deseada) en el numerador.



EJERCICIO RESUELTO 1.10 | Conversión de unidades utilizando dos o más factores de conversión

La velocidad promedio de una molécula de nitrógeno en el aire a 25 °C es de 515 m/s. Convierta esta velocidad a millas por hora.

SOLUCIÓN

Para pasar de las unidades dadas, m/s, a las unidades deseadas, mi/h, debemos convertir los metros a millas y los segundos a horas. Como ya conocemos los prefijos métricos, sabemos que 1 km = 10^3 m. En las relaciones que aparecen en la contraportada interior del libro encontramos que 1 mi = 1.6093 km. Entonces, podemos convertir m a km y después convertir km a mi. Como también sabemos que 60 s = 1 min y 60 min = 1 h, podemos convertir s a min y después min a h. Todo el proceso aparece en el diagrama al margen.

Si primero aplicamos las conversiones para la distancia y luego para el tiempo, podemos establecer una larga ecuación en la que se cancelen las unidades no deseadas:

$$\text{Velocidad en mi/h} = \left(515\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)\left(\frac{1\ \text{km}}{10^3\ \text{m}}\right)\left(\frac{1\ \text{mi}}{1.6093\ \text{km}}\right)\left(\frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}}\right)\left(\frac{60\ \text{min}}{1\ \text{h}}\right)$$

$$= 1.15 \times 10^3\ \text{mi/h}$$

Nuestra respuesta tiene las unidades deseadas. Podemos verificar nuestro cálculo mediante el procedimiento de estimación descrito en el cuadro anterior "Estrategias". La velocidad dada es de aproximadamente 500 m/s. Si dividimos entre 1000, convertimos los m a km, lo que da 0.5 km/s. Debido a que 1 mi equivale aproximadamente a 1.6 km,

esta velocidad corresponde a 0.5/1.6 = 0.3 mi/s. Al multiplicar por 60 obtenemos 0.3 × 60 = 20 mi/min. Si multiplicamos de nuevo por 60, tenemos 20 × 60 = 1200 mi/h. La solución aproximada (alrededor de 1200 mi/h), y la solución detallada (1150 mi/h) son razonablemente parecidas. La respuesta de la solución detallada tiene tres cifras significativas que corresponden al número de cifras significativas de la velocidad dada en m/s.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Un automóvil recorre 28 mi por galón de gasolina. ¿Cuántos kilómetros por litro representan?
Respuesta: 12 km/L.

Conversiones en que intervienen volúmenes

Los factores de conversión que acabamos de ver convierten una unidad de medición en otra unidad de la misma medición, como de longitud a longitud. También tenemos factores de conversión que convierten una medida a otra diferente. Por ejemplo, la densidad de una sustancia puede tratarse como un factor de conversión entre masa y volumen. Suponga que quiere saber la masa en gramos de dos pulgadas cúbicas (2.00 in^3) de oro, que tiene una densidad de 19.3 g/cm^3. La densidad nos da los siguientes factores de conversión:

$$\frac{19.3\text{ g}}{1\text{ cm}^3} \quad \text{y} \quad \frac{1\text{ cm}^3}{19.3\text{ g}}$$

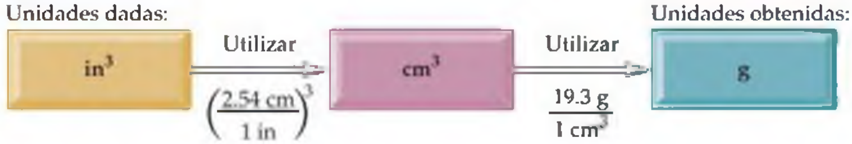
Debido a que la respuesta que queremos es la masa en gramos, podemos ver que utilizaremos el primero de estos factores, el cual tiene la masa en gramos en el numerador. Sin embargo, para utilizar este factor, primero debemos convertir las pulgadas en centímetros cúbicos. La relación entre in^3 y cm^3 no aparece en la parte interior de la contraportada, pero la relación entre pulgadas y centímetros está dada por: 1 in = 2.54 cm (exactamente). Al elevar al cubo ambos lados de esta ecuación obtenemos $(1\text{ in})^3 = (2.54\text{ cm})^3$, con lo que escribimos el factor de conversión deseado:

$$\frac{(2.54\text{ cm})^3}{(1\text{ in})^3} = \frac{(2.54)^3\text{ cm}^3}{(1)^3\text{ in}^3} = \frac{16.39\text{ cm}^3}{1\text{ in}^3}$$

Observe que tanto los números como las unidades están al cubo. Además, debido a que 2.54 es un número exacto, podemos retener tantos dígitos de $(2.54)^3$ como sea necesario. Hemos utilizado cuatro, uno más que el número de dígitos en la densidad (19.3 g/cm^3). Al aplicar nuestros factores de conversión, ahora podemos resolver el problema:

$$\text{Masa en gramos} = (2.00\text{ in}^3)\left(\frac{16.39\text{ cm}^3}{1\text{ in}^3}\right)\left(\frac{19.3\text{ g}}{1\text{ cm}^3}\right) = 633\text{ g}$$

El procedimiento aparece en el diagrama de abajo. La respuesta final se informa con tres cifras significativas, el mismo número de cifras significativas que en 2.00 in^3 y 19.3 g.



EJERCICIO RESUELTO 1.11 | Conversión de unidades de volumen

Los océanos de la Tierra contienen aproximadamente 1.36×10^9 km^3 de agua. Calcule el volumen en litros.

SOLUCIÓN

Este problema involucra la conversión de km^3 a L. De la parte interior de la contraportada obtenemos que 1 L = 10^{-3} m^3, pero no hay una relación que involucre km^3. Sin embargo, por nuestro conocimiento sobre prefijos métricos sabemos que 1 km = 10^3 m,

y podemos utilizar esta relación entre longitudes para escribir el factor de conversión deseado entre volúmenes:

$$\left(\frac{10^3\ \text{m}}{1\ \text{km}}\right)^3 = \frac{10^9\ \text{m}^3}{1\ \text{km}^3}$$

Por lo tanto, al convertir km^3 a m^3 y a L, tenemos

$$\text{Volumen en litros} = (1.36 \times 10^9\ \text{km}^3)\left(\frac{10^9\ \text{m}^3}{1\ \text{km}^3}\right)\left(\frac{1\ \text{L}}{10^{-3}\ \text{m}^3}\right) = 1.36 \times 10^{21}\ \text{L}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si el volumen de un objeto se informa como 5.0 ft^3, ¿cuál es el volumen en metros cúbicos?
Respuesta: 0.14 m^3.

Estrategias en química LA IMPORTANCIA DE LA PRÁCTICA

Si alguna vez ha tocado un instrumento musical o ha participado en competencias atléticas, sabe que las claves del éxito son la práctica y la disciplina. No se puede aprender a tocar piano simplemente escuchando música, y no puede aprender a jugar baloncesto simplemente viendo los juegos por televisión. De igual manera, no puede aprender química únicamente observando a su profesor dando la clase. Tan sólo leer este libro, escuchar las clases o revisar los apuntes, por lo general, no es suficiente cuando se trata de resolver un examen. Su tarea no es sólo comprender cómo alguien más utiliza la química, sino ser capaz de aplicarla usted mismo. Para eso necesita practicar con regularidad, y cualquier cosa que se tenga que hacer con esta regularidad requiere autodisciplina hasta que se vuelve un hábito.

A lo largo del libro incluimos ejercicios resueltos en los que aparecen detalladamente las soluciones. A cada ejercicio resuelto le acompaña un ejercicio de práctica, en el que sólo proporcionamos la respuesta. Es importante que utilice estos ejercicios como herramientas de aprendizaje. Los ejercicios al final de cada capítulo proporcionan preguntas adicionales que le ayudarán a comprender el material del capítulo. Los números en rojo indican los ejercicios cuyas respuestas aparecen al final del libro. En el apéndice A se hace un repaso de las matemáticas básicas.

Los ejercicios de práctica de este libro y las tareas asignadas por su profesor ofrecen la práctica mínima que necesita para tener éxito en su curso de química. Sólo resolviendo todos los problemas asignados podrá enfrentar toda la gama de dificultades y los temas que el profesor espera que domine para los exámenes. No existe sustituto para un esfuerzo determinado y tal vez prolongado para resolver los problemas por su cuenta. Sin embargo, si tiene dificultad para resolver un problema, solicite ayuda a su profesor, a un maestro asistente, a un tutor o a un compañero. Dedicar un tiempo exagerado a un solo ejercicio rara vez resulta efectivo, a menos que sepa que presenta un alto grado de dificultad y que requiere un gran esfuerzo mental.

EJERCICIO RESUELTO 1.12 | Conversiones que involucran densidad

¿Cuál es la masa en gramos de 1.00 gal de agua? La densidad del agua es 1.00 g/mL.

SOLUCIÓN

Antes de comenzar a resolver este ejercicio, observemos lo siguiente:

1. Tenemos 1.00 gal de agua (la cantidad dada, o conocida) y se nos pide calcular su masa en gramos (la desconocida).
2. Tenemos los siguientes factores de conversión, ya sea dados, comúnmente conocidos, o disponibles en la parte interior de la contraportada de este libro:

$$\frac{1.00\ \text{g agua}}{1\ \text{mL agua}} \quad \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} \quad \frac{1\ \text{L}}{1.057\ \text{ct}} \quad \frac{1\ \text{gal}}{4\ \text{ct}}$$

El primero de estos factores de conversión debe utilizarse como está escrito (con los gramos en el numerador) para que dé el resultado deseado, mientras que el último factor de conversión debe estar en el orden inverso para cancelar los galones:

$$\text{Masa en gramos} = (1.00\ \text{gal})\left(\frac{4\ \text{ct}}{1\ \text{gal}}\right)\left(\frac{1\ \text{L}}{1.057\ \text{ct}}\right)\left(\frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{L}}\right)\left(\frac{1.00\ \text{g}}{1\ \text{mL}}\right)$$
$$= 3.78 \times 10^3\ \text{g de agua}$$

Las unidades de nuestra respuesta final son adecuadas, y también ya nos ocupamos de nuestras cifras significativas. Posteriormente podemos verificar nuestro cálculo mediante el procedimiento de estimación. Podemos redondear 1.057 a 1. Si nos concentramos en los números que son diferentes que 1, entonces simplemente tenemos 4 × 1000 = 4000 g, que concuerda con el cálculo detallado.

En casos como éste también puede utilizar el sentido común para deducir si su respuesta es razonable. En este caso sabemos que la mayoría de las personas puede levan-

tar un galón de leche con una mano, aunque resultaría cansado cargarlo durante un día completo. La leche en su mayoría es agua y tendrá una densidad no muy diferente a la del agua. Por lo tanto, podríamos estimar que en unidades parecidas, un galón de agua tendría una masa de más de 5 lb pero de menos de 50 lb. La masa que calculamos es de 3.78 kg $\times$ 2.2 lb/kg = 8.3 lb; una respuesta que es razonable al menos en la estimación de magnitud.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La densidad del benceno es 0.879 g/mL. Calcule la masa en gramos de 1.00 ct de benceno.
Respuesta: 832 g.

REPASO DEL CAPÍTULO

Después de cada capítulo encontrará un resumen que resalta el contenido importante en él. El resumen contiene todos los términos clave del capítulo en su contexto. Después del resumen proporcionamos una lista de habilidades y ecuaciones importantes. Estos materiales de repaso son herramientas esenciales que le ayudarán a prepararse para los exámenes.

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 1.1 La **química** estudia la composición, estructura, propiedades y cambios de la **materia**. La composición de la materia se relaciona con el tipo de **elementos** que contiene. La estructura de la materia tiene que ver con la forma en que se acomodan los **átomos** de estos elementos. Una **propiedad** es cualquier característica que proporciona a una muestra de materia su identidad única. Una **molécula** es una entidad compuesta por dos o más átomos, unidos entre sí de manera específica.

Sección 1.2 La materia existe en tres estados físicos, **gas**, **líquido** y **sólido**, los cuales se conocen como **estados de la materia**. Hay dos tipos de **sustancias puras**: **elementos** y **compuestos**. Cada elemento tiene sólo una clase de átomos y se representa con un símbolo químico que consiste en una o dos letras, la primera de ellas en mayúsculas. Los compuestos están formados por dos o más elementos unidos químicamente. La **ley de la composición constante**, también conocida como la **ley de las proporciones definidas**, establece que la composición elemental de un compuesto puro siempre es la misma. La mayor parte de la materia consiste en una mezcla de sustancias. Las **mezclas** tienen composiciones variables y pueden ser homogéneas o heterogéneas; las mezclas homogéneas se conocen como **disoluciones**.

Sección 1.3 Cada sustancia tiene un conjunto único de **propiedades físicas** y **propiedades químicas** que pueden utilizarse para identificarse. Durante un **cambio físico**, la materia no modifica su composición. Los **cambios de estado** son cambios físicos. En un **cambio químico (reacción química)**, una sustancia se transforma en una sustancia químicamente diferente. Las **propiedades intensivas** son independientes de la cantidad de materia analizada y se utilizan para identificar sustancias. Las **propiedades extensivas** se relacionan con la cantidad de sustancia presente. Las diferencias entre propiedades físicas y químicas se utilizan para separar sustancias.

El **método científico** es un proceso dinámico que se utiliza para responder preguntas acerca del mundo físico. Las observaciones y experimentos dan lugar a **leyes científicas**, reglas generales que resumen el comportamiento de la naturaleza. Las observaciones también dan lugar a explicaciones tentativas o **hipótesis**. Si una hipótesis se prueba y refina, podría dar origen a una **teoría**.

Sección 1.4 Las mediciones en química se hacen mediante el **sistema métrico**. Se hace énfasis especial en un conjunto particular de unidades métricas llamado **unidades SI**, las cuales se basan en el metro, el kilogramo y el segundo como las unidades fundamentales de longitud, **masa** y tiempo, respectivamente. El sistema métrico emplea un conjunto de prefijos para indicar fracciones decimales o múltiplos de las unidades fundamentales. La escala de temperatura del SI es la **escala Kelvin**, aunque la **escala Celsius** también se utiliza con frecuencia. La **densidad** es una propiedad importante que equivale a la masa dividida entre el volumen.

Sección 1.5 Todas las cantidades medidas son inexactas hasta cierto punto. La **precisión** de una medición indica qué tanto coinciden entre sí las diferentes mediciones de una cantidad. La **exactitud** de una medición indica qué tanto coincide una medición con el valor aceptado o "verdadero". Las cifras significativas de una cantidad medida incluyen un dígito estimado, que es el último dígito de la medición. Las **cifras significativas** indican el alcance de la incertidumbre de la medición. Se deben seguir ciertas reglas para que un cálculo que involucra cantidades medidas se informe con el número correcto de cifras significativas.

Sección 1.6 En el método de **análisis dimensional** para la resolución de problemas se incluyen las unidades que acompañan a las mediciones a través de los cálculos. Las unidades se multiplican, se dividen entre sí o se cancelan como cantidades algebraicas. La obtención de las unidades correctas para el resultado final es una forma importante de verificar el método de cálculo. Cuando convertimos unidades y cuando resolvemos muchos otros tipos de problemas, podemos utilizar **factores de conversión**. Estos factores son cocientes construidos a partir de relaciones válidas entre cantidades equivalentes.

HABILIDADES CLAVE

- Distinguir elementos, compuestos y mezclas.
- Memorizar los símbolos de elementos comunes y prefijos métricos comunes.
- Utilizar cifras significativas, notación científica, unidades métricas y el análisis dimensional en los cálculos.

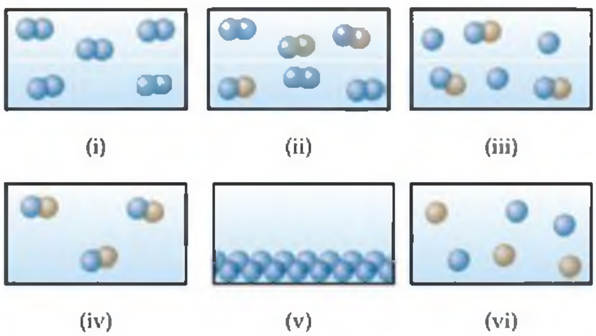
ECUACIONES CLAVE

- $K = °C + 273.15$ [1.1] Conversión entre las escalas de temperatura Celsius (°C) y Kelvin (K)
- $°C = \frac{5}{9}(°F - 32)$ o $°F = \frac{9}{5}(°C) + 32$ [1.2] Conversión entre las escalas de temperatura Celsius (°C) y Fahrenheit (°F)
- $\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$ [1.3] Definición de densidad

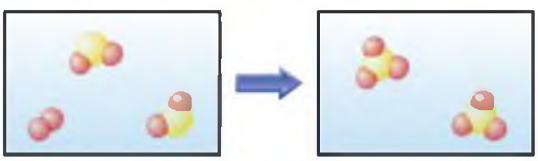
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

El objetivo de los ejercicios de esta sección es que pruebe su comprensión sobre los conceptos clave, y no para que demuestre su habilidad para utilizar fórmulas y realizar cálculos. Las respuestas de los ejercicios con números en rojo aparecen al final del libro.

1.1 ¿Cuál de las siguientes figuras representa **(a)** un elemento puro, **(b)** una mezcla de dos elementos, **(c)** un compuesto puro, **(d)** una mezcla de un elemento y un compuesto? (más de una figura puede coincidir con cada descripción). [Sección 1.2]



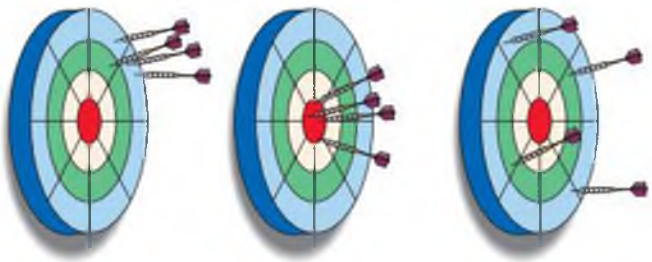
1.2 ¿El siguiente diagrama representa un cambio químico o un cambio físico?, ¿cómo lo sabe? [Sección 1.3]



1.3 Identifique cada una de las siguientes como mediciones de longitud, área, volumen, masa, densidad, tiempo o temperatura: **(a)** 5 ns, **(b)** 5.5 kg/m^3, **(c)** 0.88 pm, **(d)** 540 km^2, **(e)** 173 K, **(f)** 2 mm^3, **(g)** 23 °C. [Sección 1.4]

1.4 Tres esferas de igual tamaño están compuestas por aluminio (densidad = 2.70 g/cm^3), plata (densidad = 10.49 g/cm^3) y níquel (densidad = 8.90 g/cm^3). Ordene las esferas de la más ligera a la más pesada.

1.5 Los siguientes tableros de dardos ilustran los tipos de errores que se ven frecuentemente cuando una medición se repite varias veces. El centro del tablero representa el "valor verdadero", y los dardos representan las mediciones experimentales. ¿Cuál de los tableros representa mejor cada uno de los siguientes escenarios: **(a)** mediciones tanto exactas como precisas, **(b)** mediciones precisas pero inexactas, **(c)** mediciones imprecisas pero que dan un promedio exacto? [Sección 1.5]

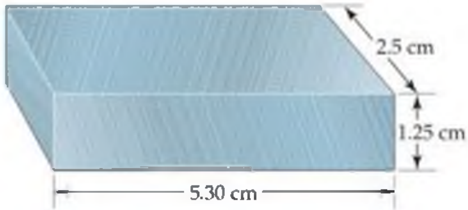


(i) (ii) (iii)

1.6 **(a)** ¿Cuál es la longitud del lápiz que aparece en la siguiente figura si la escala se lee en centímetros? ¿Cuántas cifras significativas hay en esta medición? **(b)** A continuación aparece el termómetro de un horno con una escala circular que se lee en grados Fahrenheit. ¿Qué temperatura indica la escala? ¿Cuántas cifras significativas hay en esta medición? [Sección 1.5]

1.7 ¿Qué es incorrecto en la siguiente afirmación? Hace 20 años se determinó que un artefacto tenía 1900 años de antigüedad. Ahora debe tener 1920 años de antigüedad. [Sección 1.5]

1.8 **(a)** ¿Cuántas cifras significativas deben informarse con el volumen de la barra de metal que aparece abajo? **(b)** Si la masa de la barra es 104.7 g, ¿cuántas cifras significativas deben informarse cuando se calcula su densidad si se utiliza el volumen calculado? [Sección 1.5]



1.9 Cuando convierte unidades, ¿cómo decide qué parte del factor de conversión va en el numerador y qué va en el denominador? [Sección 1.6]

1.10 Dibuje un mapa lógico que indique los pasos que debe seguir para convertir millas por hora a kilómetros por segundo. Anote el factor de conversión para cada paso, como se hizo en el diagrama de la página 26. [Sección 1.6]

EJERCICIOS

Los siguientes ejercicios se dividen en secciones que tratarán sobre temas específicos del capítulo. Estos ejercicios están agrupados en pares; las respuestas de los que tienen número impar y color rojo, aparecen al final del libro. Aquellos ejercicios cuyo número aparece entre corchetes son más difíciles.

Clasificación y propiedades de la materia

1.11 Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura o mezcla. Si se trata de una mezcla, indique si es homogénea o heterogénea: **(a)** arroz con leche, **(b)** agua de mar, **(c)** magnesio, **(d)** gasolina.

1.12 Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura o mezcla. Si se trata de una mezcla, indique si es homogénea o heterogénea: **(a)** aire, **(b)** jugo de tomate, **(c)** cristales de yodo, **(d)** arena.

1.13 Escriba el símbolo químico o el nombre de los siguientes elementos, según corresponda: **(a)** azufre, **(b)** magnesio, **(c)** potasio, **(d)** cloro, **(e)** cobre, **(f)** F, **(g)** Ni, **(h)** Na, **(i)** Al, **(j)** Si.

1.14 Escriba el símbolo químico o el nombre de los siguientes elementos, según corresponda: **(a)** carbono, **(b)** nitrógeno, **(c)** bromo, **(d)** zinc, **(e)** hierro, **(f)** P, **(g)** Ca, **(h)** He, **(i)** Pb, **(j)** Ag.

1.15 Una sustancia sólida blanca, A, se calienta intensamente en ausencia de aire. Se descompone para formar una nueva sustancia blanca, B, y un gas, C. El gas tiene exactamente las mismas propiedades que el producto que se obtiene cuando se quema carbono con exceso de oxígeno. Según estas observaciones, ¿podemos determinar si los sólidos A y B, y el gas C son elementos o compuestos? Explique sus conclusiones para cada sustancia.

1.16 En 1807, el químico inglés Humphry Davy pasó una corriente eléctrica a través de hidróxido de potasio fundido, y aisló una sustancia reactiva brillante y luminosa. Afirmó haber descubierto un nuevo elemento, al que llamó potasio. En esos tiempos, antes de la aparición de los instrumentos modernos, ¿cuáles eran las bases para afirmar que una sustancia era un elemento?

1.17 En el proceso de intentar caracterizar una sustancia, un químico hace las siguientes observaciones: la sustancia es un metal blanco plateado lustroso. Funde a 649 °C y hierve a 1105 °C. Su densidad a 20 °C es 1.738 g/cm^3. La sustancia arde en el aire produciendo una intensa luz blanca. Reacciona con cloro para formar un sólido blanco quebradizo. La sustancia puede moldearse para formar láminas delgadas, o estirarse para formar alambres. Es buena conductora de electricidad. ¿Cuáles de estas características son propiedades físicas, y cuáles son propiedades químicas?

1.18 Lea la siguiente descripción del zinc elemental e indique cuáles son propiedades físicas y cuáles son propiedades químicas. El zinc es un metal de color grisáceo-plateado que funde a 420 °C. Cuando se añaden granos de zinc al ácido sulfúrico diluido, se libera hidrógeno y el metal se disuelve. El zinc tiene una dureza de 2.5 en la escala de Mohs, y una densidad de 7.13 g/cm^3 a 25 °C. Reacciona lentamente con oxígeno gaseoso a temperaturas elevadas para formar óxido de zinc, ZnO.

1.19 Clasifique cada uno de los siguientes procesos como físicos o químicos: **(a)** corrosión de aluminio metálico, **(b)** fundición de hielo, **(c)** pulverización de una aspirina, **(d)** digestión de un dulce, **(e)** explosión de nitroglicerina.

1.20 Se enciende un fósforo y se coloca bajo una pieza fría de metal. Se hacen las siguientes observaciones: **(a)** El cerillo arde. **(b)** El metal se calienta. **(c)** Se condensa agua sobre el metal. **(d)** Se deposita hollín (carbono) sobre el metal. ¿Cuáles de estos sucesos se deben a cambios físicos y cuáles a cambios químicos?

1.21 Sugiera un método para separar cada una de las siguientes mezclas en dos componentes: **(a)** azúcar y arena, **(b)** hierro y azufre.

1.22 Un vaso de precipitados contiene un líquido transparente e incoloro. Si es agua, ¿cómo podría determinar si tiene sal de mesa disuelta? *No* lo pruebe!

Unidades y medición

1.23 ¿Cuál es la notación exponencial que representa cada una de las siguientes abreviaturas: **(a)** d, **(b)** c, **(c)** f, **(d)** μ, **(e)** M, **(f)** k, **(g)** n, **(h)** m, **(i)** p?

1.24 Utilice los prefijos métricos adecuados para escribir las siguientes mediciones sin el uso de exponentes: **(a)** 6.35×10^{-2} L, **(b)** 6.5×10^{-6} s, **(c)** 9.5×10^{-4} m, **(d)** 4.23×10^{-9} m^3, **(e)** 12.5×10^{-8} kg, **(f)** 3.5×10^{-10} g, **(g)** 6.54×10^{9} fs.

1.25 Realice las siguientes conversiones: **(a)** 62 °F a °C, **(b)** 216.7 °C a °F, **(c)** 233 °C a K, **(d)** 315 K a °F, **(e)** 2500 °F a K.

1.26 **(a)** La temperatura de un cálido día de verano es de 87 °F. ¿Cuál es la temperatura en °C? **(b)** Muchos datos científicos se reportan a 25 °C. ¿Cuál es esta temperatura en kelvins y en grados Fahrenheit? **(c)** Suponga que una receta indica una temperatura de 175 °F para el horno. Convierta esta temperatura a grados Celsius y a kelvins. **(d)** El punto de fusión del bromuro de sodio (una sal) es 755 °C. Calcule esta temperatura en °F y en kelvins. **(e)** El neón, un elemento gaseoso a temperatura ambiente, se utiliza para hacer anuncios electrónicos. Este elemento tiene un punto de fusión de −248.6 °C y un punto de ebullición de −246.1 °C. Convierta estas temperaturas a kelvins.

1.27 **(a)** Una muestra de tetracloruro de carbono, un líquido que se utilizaba para lavado en seco, tiene una masa de 39.73 g y un volumen de 25.0 mL a 25 °C. ¿Cuál es su densidad a esta temperatura? ¿El tetracloruro de carbono flotará en el agua? (los materiales que son menos densos que el agua flotarán). **(b)** La densidad del platino es 21.45 g/cm^3 a 20 °C. Calcule la masa de 75.00 cm^3 de platino a esta temperatura. **(c)** La densidad del magnesio es 1.738 g/cm^3 a 20 °C. ¿Cuál es el volumen de 87.50 g de este metal a esta temperatura?

1.28 **(a)** Un cubo de osmio metálico de 1.500 cm por lado tiene una masa de 76.31 g a 25 °C. ¿Cuál es su densidad en g/cm^3 a esta temperatura? **(b)** La densidad del titanio metálico es 4.51 g/cm^3 a 25 °C. ¿Qué masa de titanio desplaza 125.0 mL de agua a 25 °C? **(c)** La densidad del benceno a 15 °C es 0.8787 g/mL. Calcule la masa de 0.1500 L de benceno a esta temperatura.

1.29 **(a)** Para identificar una sustancia líquida, una estudiante determinó su densidad. Utilizando una probeta graduada midió una muestra de 45 mL de esa sustancia. Después midió la masa de la muestra y descubrió que pesaba 38.5 g. Ella sabía que la sustancia tenía que ser alcohol isopropílico (densidad 0.785 g/mL) o tolueno (densidad 0.866 g/mL). ¿Cuál es la densidad calculada y la probable identidad de la sustancia? **(b)** Un experimento requiere 45.0 g de etilenglicol, un líquido cuya densidad es 1.114 g/mL. En lugar de pesar la muestra en una balanza, un químico eligió medir el líquido con una probeta graduada. ¿Qué volumen de líquido deberá utilizar? **(c)** Una pieza cúbica de metal mide 5.00 cm por lado. Si el metal es níquel, cuya densidad es 8.90 g/cm^3, ¿cuál es la masa del cubo?

1.30 **(a)** Cuando se despegó la etiqueta de una botella con un líquido transparente, que se creía era benceno, un químico midió la densidad del líquido para verificar su identidad. Una muestra de 25.0 mL del líquido presentó una masa de 21.95 g. Un manual de química muestra la densidad del benceno a 15 °C como 0.8787 g/mL. ¿La densidad calculada coincide con el valor reportado? **(b)** Un experimento requiere 15.0 g de ciclohexano, cuya densidad a 25 °C es 0.7781 g/mL. ¿Qué volumen de ciclohexano debe utilizarse? **(c)** Una bola esférica de plomo tiene un diámetro de 5.0 cm. ¿Cuál es la masa de la esfera si el plomo tiene una densidad de 11.34 g/cm^3? (El volumen de una esfera es $(\frac{4}{3})\pi r^3$, donde r es el radio).

1.31 El oro puede martillarse hasta formar láminas extremadamente delgadas, conocidas como hoja de oro. Si una pieza de oro de 200 mg (densidad = 19.32 g/cm^3) se martilla hasta formar una lámina de 2.4 × 1.0 ft, ¿cuál es el espesor promedio de la lámina expresado en metros? ¿Cómo expresaría el espesor sin notación exponencial, mediante un prefijo métrico adecuado?

1.32 Una varilla cilíndrica formada de silicio mide 16.8 cm de largo y tiene una masa de 2.17 kg. La densidad del silicio es 2.33 g/cm^3. ¿Cuál es el diámetro del cilindro? (El volumen de un cilindro está dado por $\pi r^2 h$, donde r es el radio y h es la longitud).

Incertidumbre en las mediciones

1.33 Indique cuáles de los siguientes son números exactos: **(a)** la masa de un clip, **(b)** la superficie de una moneda, **(c)** el número de pulgadas en una milla, **(d)** el número de onzas en una libra, **(e)** el número de microsegundos en una semana, **(f)** el número de páginas en este libro.

1.34 Indique cuáles de los siguientes son números exactos: **(a)** la masa de una tasa de café de 32 oz, **(b)** el número de estudiantes en su clase de química, **(c)** la temperatura de la superficie del sol, **(d)** la masa de un timbre postal, **(e)** el número de mililitros en un metro cúbico de agua, **(f)** la altura promedio de los estudiantes de su escuela.

1.35 ¿Cuál es el número de cifras significativas en cada una de las siguientes cantidades? **(a)** 358 kg, **(b)** 0.054 s, **(c)** 6.3050 cm, **(d)** 0.0105 L, **(e)** 7.0500×10^{-3} m^3.

1.36 Indique el número de cifras significativas en cada una de las siguientes cantidades medidas: **(a)** 3.774 km, **(b)** 205 m^2, **(c)** 1.700 cm, **(d)** 350.00 K, **(e)** 307.080 g.

1.37 Redondee a cuatro cifras significativas cada uno de los siguientes números y exprese el resultado en notación exponencial estándar: **(a)** 102.53070, **(b)** 656,980, **(c)** 0.008543210, **(d)** 0.000257870, **(e)** −0.0357202.

1.38 **(a)** El diámetro de la Tierra en el ecuador es de 7926.381 mi. Redondee este número a tres cifras significativas y expréselo en notación exponencial estándar. **(b)** La circunferencia de la Tierra de polo a polo es de 40,008 km. Redondee este número a cuatro cifras significativas y expréselo en notación exponencial estándar.

1.39 Realice las siguientes operaciones y exprese las respuestas con el número adecuado de cifras significativas.
(a) 12.0550 + 9.05
(b) 257.2 − 19.789
(c) $(6.21 \times 10^3)(0.1050)$
(d) 0.0577/0.753

1.40 Realice las siguientes operaciones y exprese las respuestas con el número adecuado de cifras significativas.
(a) 320.5 − (6104.5/2.3)
(b) $[(285.3 \times 10^5) - (1.200 \times 10^3)] \times 2.8954$
(c) $(0.0045 \times 20{,}000.0) + (2813 \times 12)$
(d) $863 \times [1255 - (3.45 \times 108)]$

Análisis dimensional

1.41 Utilice lo que sabe sobre unidades métricas, unidades inglesas, la información en el interior de la contraportada y anote los factores de conversión necesarios para convertir **(a)** mm a nm, **(b)** mg a kg, **(c)** km a ft, **(d)** in^3 a cm^3.

1.42 Utilice lo que sabe sobre unidades métricas, unidades inglesas, la información en el interior de la contraportada y anote los factores de conversión necesarios para convertir **(a)** μm a mm, **(b)** ms a ns, **(c)** mi a km, **(d)** ft^3 a L.

1.43 Realice las siguientes conversiones: **(a)** 0.076 L a mL, **(b)** 5.0×10^{-8} m a nm, **(c)** 6.88×10^5 ns a s, **(d)** 0.50 lb a g, **(e)** 1.55 kg/m^3 a g/L, **(f)** 5.850 gal/h a L/s.

1.44 **(a)** La velocidad de la luz en el vacío es de 2.998×10^8 m/s. Calcule su velocidad en km/h. **(b)** La torre Sears en Chicago mide 1454 ft de alto. Calcule su altura en metros. **(c)** La planta ensambladora de vehículos del centro espacial Kennedy en Florida tiene un volumen de 3,666,500 m^3. Convierta este volumen a litros y exprese el resultado en notación exponencial estándar. **(d)** Un individuo que padece de un alto nivel de colesterol en su sangre tiene 232 mg de colesterol por 100 mL de sangre. Si el volumen de sangre total del individuo es 5.2 L, ¿cuántos gramos de colesterol en la sangre total puede contener el cuerpo del individuo?

1.45 Realice las siguientes conversiones: **(a)** 5.00 días a s, **(b)** 0.0550 mi a m, **(c)** \$1.89/gal a \$ por litro, **(d)** 0.510 in/ms a km/h, **(e)** 22.50 gal/min a L/s, **(f)** 0.02500 ft^3 a cm^3.

1.46 Realice las siguientes conversiones: **(a)** 0.105 in a mm, **(b)** 0.650 ct a mL, **(c)** 8.75 μm/s a km/h, **(d)** 1.955 m^3 a yd^3, **(e)** \$3.99/lb a \$ por kg, **(f)** 8.75 lb/ft^3 a g/mL.

1.47 **(a)** ¿Cuántos litros de vino puede contener una barrica cuya capacidad es de 31 gal? **(b)** La dosis recomendada para adultos de Elixofilina®, un medicamento para tratar el asma, es de 6 mg/kg de masa corporal. Calcule la dosis en miligramos para una persona que pesa 150 lb. **(c)** Si un automóvil puede recorrer 254 mi con 11.2 gal de gasolina, ¿cuál es el consumo de gasolina en km/L? **(d)** Una libra de granos de café rinde para 50 tazas de café (4 tazas = 1 ct). ¿Cuántos mililitros de café podemos obtener de 1 g de granos de café?

1.48 **(a)** Si un automóvil eléctrico es capaz de recorrer 225 km con una sola carga, ¿cuántas cargas necesitará para viajar de Boston, Massachusetts, a Miami, Florida, una distancia de 1486 mi, si suponemos que el recorrido comienza con una carga completa? **(b)** Si un somorgujo (ave parecida a un pato) migratorio vuela a una velocidad promedio de 14 m/s, ¿cuál es la velocidad promedio en mi/h? **(c)** Si el desplazamiento de los pistones de un motor se reporta como 450 in^3, ¿cuál es su desplazamiento en litros? **(d)** En marzo de 1989, el *Exxon Valdez* encalló cerca de la costa de Alaska y derramó 240,000 barriles de petróleo crudo. Un barril de petróleo es igual a 42 gal. ¿Cuántos litros de petróleo se derramaron?

1.49 La densidad del aire a presión atmosférica normal y 25 °C es de 1.19 g/L. ¿Cuál es la masa, en kilogramos, del aire en una habitación que mide $12.5 \times 15.5 \times 8.0$ ft?

1.50 La concentración de monóxido de carbono en un departamento urbano es de 48 $\mu g/m^3$. ¿Cuál es la masa en gramos del monóxido de carbono presente en una habitación que mide $9.0 \times 14.5 \times 18.8$ ft?

1.51 Mediante técnicas de estimación, ordene estos elementos del más corto al más largo: una cadena de 57 cm de longitud, un zapato de 14 in de largo y un tubo de 1.1 m de longitud.

1.52 Mediante técnicas de estimación, determine cuál de los siguientes es el más pesado y cuál el más ligero: un saco de papas de 5 lb, un saco de azúcar de 5 kg o 1 gal de agua (densidad = 1.0 g/mL).

1.53 El dólar de plata Morgan tiene una masa de 26.73 g. Por ley, debe contener 90% de plata y el resto de cobre. **(a)** Cuando la moneda se acuñó, a finales de 1800, la plata tenía un valor de \$1.18 por onza troy (31.1 g). A este precio, ¿cuál es el valor de la plata en el dólar de plata? **(b)** En la actualidad, la plata se vende por aproximadamente \$13.25 por onza troy. ¿Cuántos dólares de plata Morgan se requieren para obtener \$25.00 de plata pura?

1.54 Una refinería de cobre produce un lingote de cobre de 150 lb de peso. Si el cobre se convierte en alambres de 8.25 mm de diámetro, ¿cuántos pies de cobre pueden obtenerse de un lingote? La densidad del cobre es 8.94 g/cm^3. (Suponga que el alambre es un cilindro cuyo volumen es $V = \pi r^2 h$, donde r es el radio y h es la altura o longitud).

EJERCICIOS ADICIONALES

Los ejercicios de esta sección no están divididos por categoría, aunque aparecen casi en el orden de los temas del capítulo. No están por pares.

1.55 ¿Qué significan los términos composición y estructura cuando se habla de materia?

1.56 **(a)** Clasifique cada una de las siguientes como sustancia pura, disolución o mezcla heterogénea: una moneda de oro, una taza de café, una tabla de madera. **(b)** ¿Qué ambigüedades se presentan al responder el inciso (a), de acuerdo con las descripciones dadas?

1.57 **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre una hipótesis y una teoría? **(b)** Explique la diferencia entre una teoría y una ley científica. ¿Cuál se refiere a cómo se comporta la materia, y cuál a por qué se comporta de esa manera?

1.58 Una muestra de ácido ascórbico (vitamina C) se sintetiza en el laboratorio. Ésta contiene 1.50 g de carbono y 2.00 g de oxígeno. Otra muestra de ácido ascórbico, aislada de frutas

cítricas, contiene 6.35 g de carbono. ¿Cuántos gramos de oxígeno contiene? ¿Qué ley está suponiendo para responder esta pregunta?

1.59 Dos estudiantes determinan el porcentaje de plomo en una muestra como un ejercicio de laboratorio. El porcentaje real es 22.52%. Los resultados de los estudiantes para tres determinaciones son los siguientes:

1. 22.52, 22.48, 22.54
2. 22.64, 22.58, 22.62

(a) Calcule el porcentaje promedio para cada conjunto de datos, e indique cuál es el conjunto más exacto según el promedio. **(b)** La precisión puede evaluarse analizando el promedio de las desviaciones del valor promedio para ese conjunto de datos (calcule el valor promedio para cada conjunto de datos y después calcule el valor promedio de las desviaciones absolutas de cada medición respecto del promedio). ¿Cuál es el conjunto más preciso?

1.60 ¿Resulta adecuado utilizar cifras significativas en cada una de las siguientes afirmaciones? Explique. **(a)** En el 2005 la circulación del *National Geographic* fue de 7,812,564. **(b)** El 1 de julio de 2005, la población de Cook County, Illinois era de 5,303,683. **(c)** En Estados Unidos, el 0.621% de la población se apellida Brown.

1.61 ¿Qué tipo de cantidad (por ejemplo, longitud, volumen, densidad) representan las siguientes unidades: **(a)** mL, **(b)** cm^2, **(c)** mm^3, **(d)** mg/L, **(e)** ps, **(f)** nm, **(g)** K?

1.62 Escriba las unidades SI derivadas de cada una de las siguientes cantidades en términos de unidades SI fundamentales: **(a)** aceleración = distancia/tiempo^2; **(b)** fuerza = masa × aceleración; **(c)** trabajo = fuerza × distancia; **(d)** presión = fuerza/área; **(e)** potencia = trabajo/tiempo.

1.63 La distancia de la Tierra a la Luna es de aproximadamente 240,000 mi. **(a)** ¿Cuál es la distancia en metros? **(b)** Se ha determinado que la velocidad del halcón peregrino en una inmersión es de 350 km/h. Si este halcón pudiera volar hacia la Luna a esta velocidad, ¿cuántos segundos tardaría?

1.64 Una moneda de 25 centavos de dólar tiene una masa de 5.67 g y un espesor aproximado de 1.55 mm. **(a)** ¿Cuántas monedas tendríamos que apilar para alcanzar 575 ft, la altura del Monumento a Washington? **(b)** ¿Cuánto pesaría esta pila? **(c)** ¿Cuánto dinero contendría esta pila? **(d)** A principios de 2007, la deuda nacional ascendía a $8.7 miles de billones. ¿Cuántas pilas como la que describimos se necesitarían para pagar esta deuda?

1.65 En Estados Unidos, el agua utilizada para irrigación se mide en acres-pies. Un acre-pie de agua cubre un acre hasta una profundidad de exactamente 1 ft. Un acre equivale a 4840 yd^2. Un acre-pie es suficiente para proveer de agua a dos hogares típicos durante 1.00 año. **(a)** Si el agua desalinizada cuesta $1950 por acre-pie, ¿cuánto cuesta el agua desalinizada por litro? **(b)** ¿Cuánto le costaría por día a un hogar si ésta fuera la única fuente de agua?

1.66 Suponga que decide definir su propia escala de temperatura utilizando el punto de congelación (−11.5 °C) y el punto de ebullición (197.6 °C) del etilenglicol. Si establece el punto de congelación en 0 °G y el de ebullición en 100 °G, ¿cuál es el punto de congelación del agua en esta nueva escala?

1.67 Las sustancias líquidas mercurio (densidad = 13.5 g/mL), agua (1.00 g/mL) y ciclohexano (0.778 g/mL) no forman una disolución cuando se mezclan, sino que se separan en distintas capas. Ilustre cómo se posicionarían los líquidos en un tubo de ensayo.

1.68 Se fabrican pequeñas esferas con la misma masa de plomo (densidad = 11.3 g/cm^3), plata (10.5 g/cm^3) y aluminio (2.70 g/cm^3). Sin hacer cálculos, ordene las esferas de la más pequeña a la más grande.

1.69 El agua tiene una densidad de 0.997 g/cm^3 a 25 °C; el hielo tiene una densidad de 0.917 g/cm^3 a −10 °C. **(a)** Si una botella de refresco, cuyo volumen es 1.50 L, se llena completamente con agua y después se congela a −10 °C, ¿qué volumen ocupa el hielo? **(b)** ¿Puede mantenerse el hielo dentro de la botella?

1.70 Una muestra de 32.65 g de un sólido se coloca en un matraz. Se le agrega tolueno al matraz, en el que el sólido es insoluble, de tal manera que el volumen total del sólido y el líquido es de 50.00 mL. El sólido y el tolueno juntos pesan 58.58 g. La densidad del tolueno a la temperatura del experimento es de 0.864 g/mL. ¿Cuál es la densidad del sólido?

1.71 **(a)** Se le proporciona una botella que contiene 4.59 cm^3 de un sólido metálico. La masa total de la botella y el sólido es 35.66 g. La botella vacía pesa 14.23 g. ¿Cuál es la densidad del sólido? **(b)** El mercurio se vende por "frasco", una unidad que contiene una masa de 34.5 kg. ¿Cuál es el volumen de un frasco de mercurio si la densidad del mercurio es 13.5 g/mL? **(c)** Un ladrón planea robar de un museo una esfera de oro de 28.9 cm de radio. Si el oro tiene una densidad de 19.3 g/cm^3, ¿cuál es la masa de la esfera? [El volumen de una esfera es $V = (4/3)\pi r^3$.] ¿Podrá caminar con la esfera sin ayuda?

1.72 Las baterías de los automóviles contienen ácido sulfúrico, el cual comúnmente se conoce como "ácido de batería". Calcule el número de gramos de ácido sulfúrico en 0.500 L de ácido de batería si la disolución tiene una densidad de 1.28 g/mL, y es 38.1% ácido sulfúrico en masa.

1.73 Un recipiente que contiene 40 lb de abono mide 14 × 20 × 30 in. Un recipiente que contiene 40 lb de tierra tiene un volumen de 1.9 gal. **(a)** Calcule las densidades promedio del abono y de la tierra en unidades de g/cm^3. ¿Sería correcto decir que el abono es "más ligero" que la tierra? Explique. **(b)** ¿Cuántas bolsas de abono se necesitan para cubrir un área que mide 10.0 ft × 20.0 ft con una profundidad de 2.0 in?

1.74 Un comerciante de monedas le ofrece venderle una antigua moneda de oro de 2.2 cm de diámetro y 3.0 mm de espesor. **(a)** La densidad del oro es 19.3 g/cm^3. ¿Cuánto debe pesar la moneda si es de oro puro? **(b)** Si el oro se vende en $640 por onza troy, ¿cuánto vale el contenido de oro? (1 onza troy = 31.1 g).

1.75 Un paquete de papel aluminio contiene 50 ft^2 de papel, el cual pesa aproximadamente 8.0 oz. El aluminio tiene una densidad de 2.70 g/cm^3. ¿Cuál es el espesor aproximado del papel en milímetros?

1.76 Un tubo cilíndrico de vidrio de 15.0 cm de largo, sellado por un extremo, se llena con etanol. La masa de etanol necesaria para llenar el tubo es de 11.86 g. La densidad del etanol es de 0.789 g/mL. Calcule el diámetro interno del tubo en centímetros.

1.77 Se hace una aleación (mezcla) de oro y otros metales para incrementar su dureza y poder hacer joyería. **(a)** Considere una joya de oro que pesa 9.85 g y tiene un volumen de 0.675 cm^3. La joya sólo contiene oro y plata, los cuales tienen una densidad de 19.3 g/cm^3 y 10.5 g/cm^3, respectivamente. Si el volumen total de la joya es la suma de los volúmenes del oro y la plata que contiene, calcule el por-

centaje de oro (en masa) en la joya. **(b)** La cantidad relativa de oro en una aleación generalmente se expresa en unidades de quilates. El oro puro tiene 24 quilates, y el porcentaje de oro en una aleación está dado como un porcentaje de este valor. Por ejemplo, una aleación que es 50% oro tiene 12 quilates. Indique la pureza del oro en la joya en quilates.

1.78 Suponga que recibe una muestra de un líquido homogéneo. ¿Qué haría para determinar si es una disolución o una sustancia pura?

1.79 La cromatografía (Figura 1.14) es un método sencillo, pero confiable, para separar una mezcla en sus sustancias constituyentes. Suponga que utiliza la cromatografía para separar una mezcla de dos sustancias. ¿Cómo sabría si logró separarlas? ¿Puede proponer una forma de cuantificar qué tan buena o mala es la separación?

1.80 Le han encargado la tarea de separar cierto material granular, con una densidad de 3.62 g/cm^3, de un material granular indeseable que tiene una densidad de 2.04 g/cm^3. Usted elige hacerlo agitando la mezcla en un líquido en el que el material más pesado se irá al fondo y el más ligero flotará. Un sólido flotará en cualquier líquido que sea más denso. Por medio de Internet o de un manual de química, encuentre las densidades de las siguientes sustancias: tetracloruro de carbono, hexano, benceno y yoduro de metileno. ¿Cuál de estos líquidos serviría a su propósito, suponiendo que no hay interacción química entre el líquido y los sólidos?

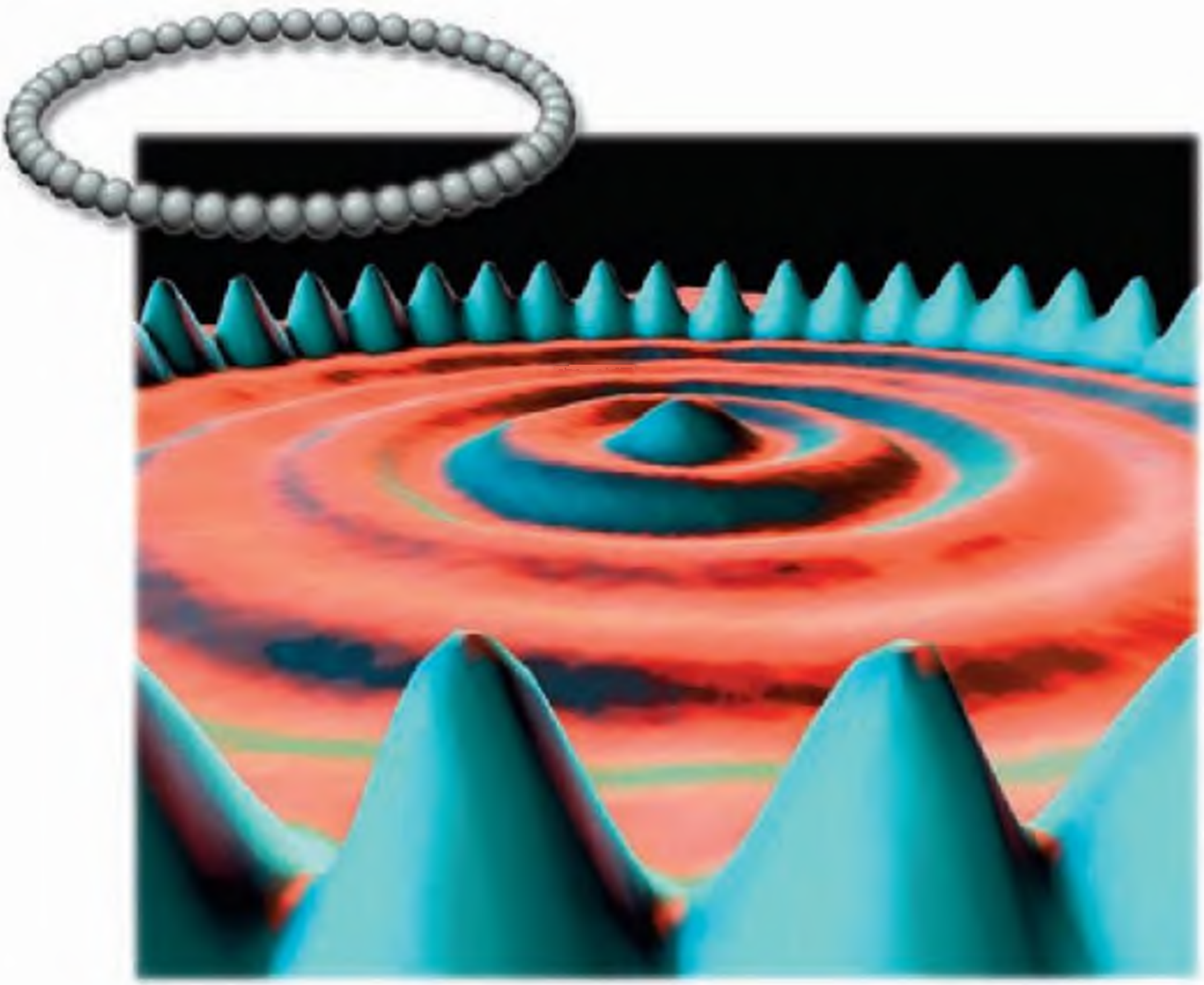
1.81 En 2006, el profesor Galen Suppes, de la Universidad de Missouri, Columbia, fue galardonado con el Presidential Green Challenge Award, por su sistema de conversión de glicerina, $C_3H_5(OH)_3$, un subproducto de la producción de biodiesel, en propilenglicol, $C_3H_6(OH)_2$. El propilenglicol producido de esta forma será lo suficientemente barato para remplazar el más tóxico etilenglicol que es el compuesto principal de los anticongelantes para automóviles. **(a)** Si 50.0 mL de propilenglicol tienen una masa de 51.80 g, ¿cuál es su densidad? **(b)** Para obtener la misma protección del anticongelante se necesitan 76 g de propilenglicol para reemplazar cada 62 g de etilenglicol. Calcule la masa de propilenglicol necesaria para remplazar 1.00 gal de etilenglicol. La densidad del etilenglicol es 1.12 g/mL. **(c)** Calcule, el volumen de propilenglicol en galones, necesario para obtener la misma protección anticongelante que 1.00 galón de etilenglicol.

1.82 No siempre resulta sencillo comprender los conceptos exactitud y precisión. Aquí le presentamos dos investigaciones: **(a)** La masa de un patrón secundario de peso se determina pesándolo en una balanza muy precisa, en condiciones de laboratorio muy controladas. El promedio de 18 mediciones de peso diferentes se toma como el peso del patrón. **(b)** Se investiga a un grupo de 10,000 hombres entre los 50 y 55 años para definir si existe alguna relación entre la ingesta de calorías y el nivel de colesterol en la sangre. El cuestionario de la encuesta es muy detallado y pregunta a los participantes sobre sus hábitos de alimentación, alcoholismo, tabaquismo, etcétera. Los resultados muestran que, en hombres con estilos de vida similares, hay una posibilidad del 40% de que el nivel de colesterol en la sangre rebase los 230 si la persona consume diariamente más de 40 calorías por gramo de peso corporal, en comparación con aquellos que consumen diariamente menos de 30 calorías por gramo de peso corporal.

Comente y compare estas dos investigaciones en términos de precisión y exactitud de los resultados en cada caso. ¿Cuáles son las diferencias en la naturaleza de las investigaciones que afectan la exactitud y la precisión de los resultados? ¿Qué necesitamos para obtener un alto grado de precisión y exactitud en una investigación dada? En cada una de ellas, ¿qué factores no se controlaron que pudieron afectar su exactitud y precisión? En general, ¿qué pasos podemos tomar para lograr una mayor precisión y exactitud?

C A P Í T U L O 2

ÁTOMOS, MOLÉCULAS Y IONES



CÍRCULO DE ÁTOMOS INDIVIDUALES DE HIERRO sobre una superficie de cobre, visto mediante una técnica conocida como microscopía de escaneo por efecto de túnel (STM, por sus siglas en inglés). La imagen se coloreó de manera artificial para mejorarla. Las formas de los átomos de hierro en la imagen de la STM aparecen distorsionadas, y los átomos de la superficie de cobre no se ven.

A CONTINUACIÓN...

2.1 La teoría atómica de la materia
Comenzamos con una breve explicación sobre la idea de los *átomos*, las partículas más pequeñas de la materia.

2.2 El descubrimiento de la estructura atómica
Veremos algunos de los experimentos clave que llevaron al descubrimiento de los *electrones* y al *modelo nuclear* del átomo.

2.3 La visión moderna de la estructura atómica
Estudiaremos la teoría moderna de la estructura atómica, incluidas las ideas sobre los *números atómicos*, *números de masa* e *isótopos*.

2.4 Pesos atómicos
Presentaremos el concepto de *peso atómico* y su relación con las masas de átomos individuales.

2.5 La tabla periódica
Analizaremos la organización de los elementos en la *tabla periódica*, en la que éstos aparecen en orden creciente de sus números atómicos y agrupados por sus similitudes químicas.

2.6 Moléculas y compuestos moleculares
Explicaremos cómo se unen los átomos para formar moléculas y cómo se representan sus composiciones mediante *fórmulas empíricas* y *fórmulas moleculares*.

2.7 Iones y compuestos iónicos
Aprenderemos que los átomos pueden ganar o perder electrones para formar *iones*. También veremos cómo utilizar la tabla periódica para predecir las cargas de iones y las fórmulas empíricas de *compuestos iónicos*.

2.8 Nomenclatura de compuestos inorgánicos
Consideraremos la forma sistemática en la que se nombra a las sustancias, que se conoce como *nomenclatura*, y cómo se aplica dicha nomenclatura a los compuestos inorgánicos.

2.9 Algunos compuestos orgánicos simples
Presentaremos algunas ideas básicas sobre la *química orgánica*, la cual es la química del carbono.

VEA A SU ALREDEDOR. Observe la gran variedad de colores, texturas y otras propiedades de los materiales que lo rodean: los colores de un paisaje, la textura de la tela de sus ropas, la solubilidad del azúcar en una taza de café, la transparencia de una ventana. Los materiales de nuestro mundo exhiben una variedad sorprendente y aparentemente infinita.

Las propiedades se clasifican de diferentes formas, pero ¿cómo las comprendemos y las explicamos? ¿Qué hace que los diamantes sean transparentes y duros, mientras que la sal de mesa es quebradiza y se disuelve en agua? ¿Por qué el papel se quema y por qué el agua apaga el fuego? La estructura y el comportamiento de los átomos son la clave para entender tanto las propiedades físicas como las propiedades químicas de la materia.

Es sorprendente que la diversidad de las propiedades que vemos a nuestro alrededor provienen de aproximadamente 100 elementos diferentes y, por lo tanto, de alrededor de 100 tipos de átomos químicamente distintos. En cierto sentido, los átomos son como las letras del alfabeto, que se unen en distintas combinaciones para formar una inmensa cantidad de palabras en nuestro idioma. Pero, ¿cómo se combinan los átomos entre sí?, ¿qué reglas rigen las formas en que pueden combinarse?, ¿cómo se relacionan las propiedades de una sustancia con los tipos de átomos que contiene? De hecho, ¿cómo es un átomo?, y ¿qué hace que los átomos de un elemento sean diferentes a los de otro elemento?

La fotografía que inicia el capítulo es la imagen de un círculo de 48 átomos de hierro acomodados sobre una superficie de cobre. El diámetro del círculo es de aproximadamente 1/20,000 del diámetro de un cabello humano. Los átomos son

en verdad entidades muy pequeñitas. Esta imagen tan asombrosa revela el poder de los métodos experimentales modernos para identificar átomos individuales, pero no revela las estructuras de los átomos en sí. Por fortuna, podemos utilizar una variedad de técnicas experimentales para investigar al átomo y comprender de manera clara cómo es éste. En este capítulo comenzamos a explorar el fascinante mundo de los átomos que descubrimos mediante tales experimentos. Analizaremos la estructura básica del átomo y explicaremos brevemente la formación de moléculas y iones, para establecer así los fundamentos de una exploración más profunda de la química en capítulos posteriores.

2.1 LA TEORÍA ATÓMICA DE LA MATERIA

Los filósofos de la antigüedad especularon sobre la naturaleza del "material" fundamental con el que está formado el mundo. Demócrito (460-370 a.C.) y otros filósofos griegos anteriores a él pensaban que el mundo material debía estar formado de pequeñas partículas indivisibles que llamaron *átomos*, que significa "indivisible o infragmentable". Más tarde, Platón y Aristóteles propusieron la idea de que no podía haber partículas indivisibles. La perspectiva "atómica" de la materia se desvaneció por muchos siglos, durante los cuales la filosofía aristotélica dominó la cultura occidental.

La idea de los átomos resurgió en Europa durante el siglo XVII, cuando los científicos intentaron explicar las propiedades de los gases. El aire está compuesto por algo invisible y en constante movimiento; por ejemplo, podemos sentir el movimiento del viento contra nosotros. Es natural pensar en partículas diminutas invisibles ocasionando estos efectos conocidos. Isaac Newton (1642-1727), el científico más famoso de su época, apoyó la idea de los átomos. Pero pensar en átomos como partículas invisibles en el aire es muy diferente a pensar en los átomos como los bloques de construcción fundamentales de los elementos.

A medida que los químicos aprendían a medir las cantidades de elementos que reaccionaban entre sí para formar nuevas sustancias, se establecían los cimientos para una teoría atómica que vinculaba la idea de elementos con la idea de átomos. Esa teoría surgió del trabajo realizado por un maestro de escuela inglés, John Dalton (Figura 2.1 ◄), durante el periodo de 1803 a 1807. La teoría atómica de Dalton incluía los siguientes postulados:

▲ **Figura 2.1 John Dalton (1766-1844).** Dalton fue el hijo de un humilde tejedor inglés. Comenzó a enseñar a la edad de 12 años. Pasó la mayor parte de su vida en Manchester, donde dio clases tanto en la escuela elemental como en la universidad. Su permanente interés por la meteorología lo llevó a estudiar los gases, después química, y finalmente la teoría atómica.

1. Cada elemento está formado por partículas extremadamente pequeñas llamadas átomos.
2. Todos los átomos de un elemento dado son idénticos entre sí, en masa y otras propiedades, pero los átomos de un elemento son diferentes a los átomos de otros elementos.
3. Los átomos de un elemento no pueden transformarse en átomos de otro elemento mediante reacciones químicas; los átomos no se crean ni se destruyen en reacciones químicas.
4. Los compuestos se forman cuando los átomos de más de un elemento se combinan; un compuesto dado siempre tiene el mismo número relativo y tipo de átomos.

De acuerdo con la teoría atómica de Dalton, los **átomos** son las partículas más pequeñas de un elemento que conservan la identidad química de éste. ∞ (Sección 1.1) Como vimos en los postulados de la teoría de Dalton, un elemento está formado por sólo un tipo de átomo. En contraste, un compuesto contiene átomos de dos o más elementos.

La teoría de Dalton explica varias leyes sencillas sobre combinación química que se formularon durante esa época. Una de estas leyes fue la *ley de la composición constante*: en un compuesto dado, el número relativo y los tipos de átomos son constantes. ∞ (Sección 1.2) Esta ley es la base del postulado 4 de Dalton. Otra ley química fundamental fue la *ley de la conservación de la masa* (también conocida como *ley de la conservación de la materia*): la masa total de los materiales presentes después de una reacción química es la misma que la masa total presente antes de la reacción. Esta ley es la base del postulado 3. Dalton propuso que los átomos siempre mantienen sus identidades y que los átomos que participan en una reacción química se reacomodan para originar nuevas combinaciones químicas.

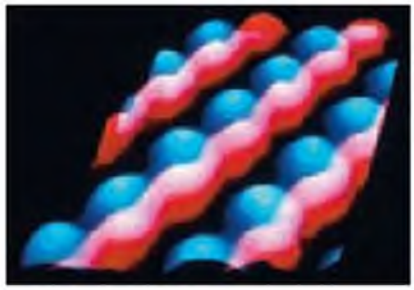
Una buena teoría debe explicar los hechos conocidos y predecir los nuevos. Dalton utilizó esta teoría para deducir la *ley de las proporciones múltiples*: si dos elementos A y B se combinan para formar más de un compuesto, las masas de B que pueden combinarse con una masa dada de A están en razón de números enteros pequeños. Podemos explicar esta ley si consideramos las sustancias agua y peróxido de hidrógeno, las cuales están compuestas por los elementos hidrógeno y oxígeno. Para formar agua, 8.0 g de oxígeno se combinan con 1.0 g de hidrógeno. Para formar peróxido de hidrógeno, 16.0 g de oxígeno se combinan con 1.0 g de hidrógeno. En otras palabras, la razón de la masa de oxígeno por gramo de hidrógeno en ambos compuestos es 2:1. Si nos basamos en la teoría atómica, podemos concluir que el peróxido de hidrógeno contiene el doble de átomos de oxígeno por cada átomo de hidrógeno de los que contiene el agua.

PIÉNSELO UN POCO

Un compuesto de carbono y oxígeno contiene 1.333 g de oxígeno por gramo de carbono, mientras que un segundo compuesto contiene 2.666 g de oxígeno por gramo de carbono. **(a)** ¿Qué ley química ilustran estos datos? **(b)** Si el primer compuesto tiene igual número de átomos de oxígeno y de carbono, ¿qué podemos concluir sobre la composición del segundo compuesto?

2.2 EL DESCUBRIMIENTO DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA

Dalton llegó a su conclusión sobre los átomos basándose en observaciones químicas en el mundo macroscópico del laboratorio. Ni él ni quienes le sucedieron durante un siglo después de la publicación de su trabajo contaron con evidencia directa de la existencia de los átomos. Sin embargo, en la actualidad podemos utilizar poderosos instrumentos para medir las propiedades de átomos individuales, e incluso proporcionar imágenes de ellos (Figura 2.2▸).

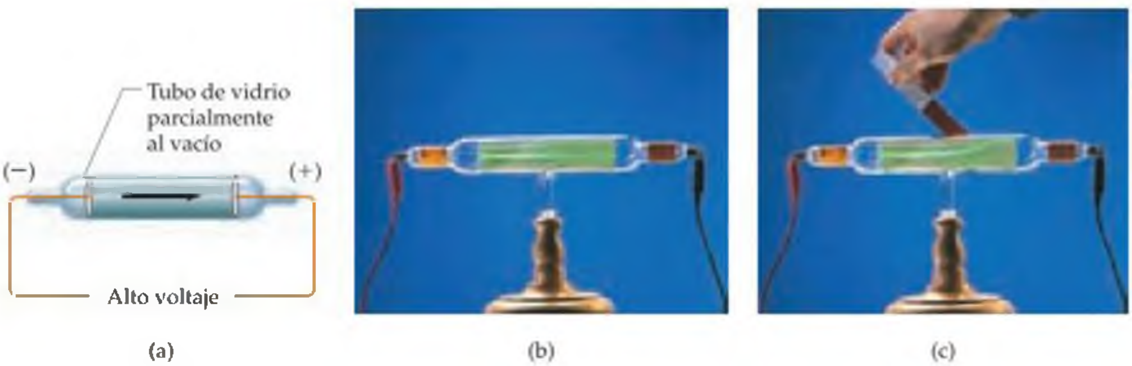


▲ **Figura 2.2 Imagen de la superficie del semiconductor GaAs (galio arsénico).** Esta imagen se obtuvo mediante una técnica llamada microscopía de escaneo por efecto de túnel. Por medio de la computadora se añadió color a la imagen para diferenciar los átomos de galio (esferas azules) de los átomos de arsénico (esferas rojas).

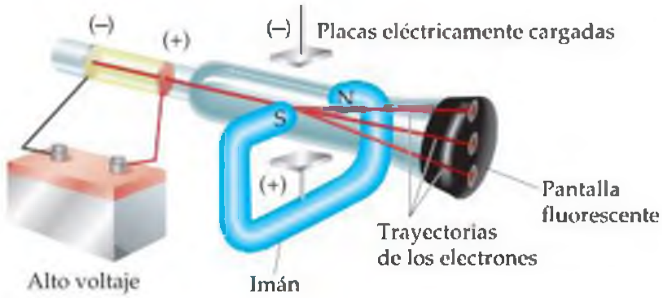
Cuando los científicos comenzaron a desarrollar métodos para demostrar con más detalle la naturaleza de la materia, el átomo, que se suponía indivisible, comenzó a dar señales de tener una estructura más compleja: ahora sabemos que los átomos se componen de **partículas subatómicas** aún más pequeñas. Antes de resumir el modelo actual de la estructura atómica, consideraremos brevemente algunos descubrimientos importantes que llevaron a ese modelo. Veremos que el átomo está en parte compuesto por partículas eléctricamente cargadas, algunas con una carga positiva (+) y otras con carga negativa (−). A medida que expliquemos el desarrollo de nuestro modelo actual del átomo, tenga presente una sencilla afirmación sobre el comportamiento de las partículas cargadas: *las partículas con la misma carga se repelen entre sí, mientras que las partículas con cargas diferentes se atraen*.

Rayos catódicos y electrones

A mediados del siglo XIX, los científicos comenzaron a estudiar la descarga eléctrica a través de tubos parcialmente al vacío (tubos a los que se les ha extraído casi todo el aire), como los que aparecen en la figura 2.3▾. Cuando se aplicaba alto voltaje a



▼ **Figura 2.3 Tubo de rayos catódicos.** (a) En un tubo de rayos catódicos, los electrones se mueven del electrodo negativo (cátodo) hacia el electrodo positivo (ánodo). (b) Fotografía de un tubo de rayos catódicos que contiene una pantalla fluorescente para mostrar la trayectoria de los rayos catódicos. (c) La trayectoria de los rayos catódicos se desvía por la presencia de un imán.



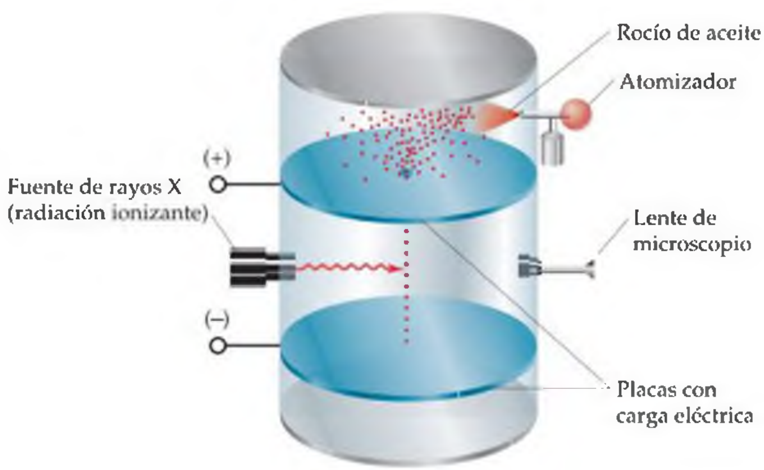
▶ **Figura 2.4 Tubo de rayos catódicos con campos magnéticos y eléctricos perpendiculares.** Los rayos catódicos (electrones) se originan en la placa negativa de la izquierda y se aceleran hacia la placa positiva de la derecha, la cual tiene un agujero en el centro. Un delgado haz de electrones pasa a través del agujero y después es desviado por los campos magnético y eléctrico. Las tres trayectorias resultan de diferentes intensidades de los campos magnético y eléctrico. La relación carga-masa del electrón puede determinarse midiendo los efectos que los campos magnético y eléctrico ejercen sobre la dirección del haz.

los electrodos del tubo, se producía radiación. Esta radiación, conocida como **rayos catódicos**, se originaba en el electrodo negativo, o cátodo. Aunque los rayos en sí no podían verse, su movimiento se detectaba porque los rayos ocasionan que ciertos materiales, incluido el vidrio, se vean *fluorescentes*, o que se iluminen.

Los científicos tenían puntos de vista diversos con respecto a la naturaleza de los rayos catódicos. Al principio no estaba claro si los rayos eran flujos invisibles de partículas, o una nueva forma de radiación. Los experimentos mostraron que los rayos catódicos eran desviados por campos eléctricos o magnéticos de manera consistente como un flujo de carga eléctrica negativa [Figura 2.3(c)]. El científico británico J. J. Thomson observó muchas propiedades de los rayos catódicos, incluyendo el hecho de que la naturaleza de los rayos catódicos es la misma independientemente de la identidad del material del cátodo. En un artículo publicado en 1897, Thomson resumió sus observaciones y concluyó que los rayos catódicos son un haz de partículas con carga negativa. El artículo de Thomson se acepta en general como el "descubrimiento" de lo que después se conoció como el *electrón*.

Thomson construyó un tubo de rayos catódicos que en un extremo contenía una pantalla fluorescente, como muestra la figura 2.4▲, con el que pudo medir cuantitativamente los efectos de los campos eléctricos y magnéticos sobre el delgado haz de electrones que pasaban a través de un agujero en el electrodo cargado positivamente. Estas mediciones hicieron posible calcular un valor de 1.76×10^8 coulombs por gramo, para la relación de la carga eléctrica del electrón con respecto a su masa.*

Al conocerse la relación carga-masa del electrón, medir la carga o la masa de un electrón produciría el valor de la otra cantidad. En 1909, Robert Millikan (1868-1953) de la Universidad de Chicago logró medir la carga de un electrón realizando un experimento (conocido como "experimento de la gota de aceite de Millikan"), el cual se describe en la figura 2.5▼. Después calculó la masa del electrón utilizando



▶ **Figura 2.5 Experimento de la gota de aceite de Millikan.** Representación del aparato que Millikan utilizó para medir la carga del electrón. Entre dos placas con carga eléctrica, Millikan dejó caer pequeñas gotas de aceite que habían capturado electrones adicionales. Millikan vigiló las gotitas midiendo cómo el voltaje sobre las placas afectaba su velocidad de caída. A partir de estos datos calculó las cargas de las gotas. Su experimento mostró que las cargas siempre eran múltiplos enteros de 1.602×10^{-19} C, lo cual dedujo era la carga de un solo electrón.

**El coulomb (C) es la unidad SI para la carga eléctrica.*

su valor experimental para la carga, 1.602×10^{-19} C, y la relación carga-masa de Thomson, 1.76×10^8 C/g:

$$\text{Masa del electrón} = \frac{1.602 \times 10^{-19}\ \text{C}}{1.76 \times 10^8\ \text{C/g}} = 9.10 \times 10^{-28}\ \text{g}$$

Este resultado coincide con el valor actualmente aceptado para la masa del electrón, 9.10938×10^{-28} g. Esta masa es aproximadamente 2000 veces más pequeña que la del hidrógeno, el átomo más ligero.

▲ Figura 2.6 **Marie Sklodowska Curie (1867-1934).** Cuando M. Curie presentó su tesis doctoral, ésta fue descrita como la mayor contribución individual de cualquier tesis doctoral en la historia de la ciencia. Entre otras cosas, Curie descubrió dos nuevos elementos, el polonio y el radio. En 1903 Henri Becquerel, M. Curie y su esposo, Pierre, fueron galardonados con el Premio Nobel de Física. En 1911, M. Curie ganó un segundo Premio Nobel, esta vez en química.

Radiactividad

En 1896, el científico francés Henri Becquerel (1852-1908) se encontraba estudiando un compuesto de uranio cuando descubrió que de manera espontánea emitía radiación de alta energía. Esta emisión espontánea de radiación se conoce como **radiactividad**. A sugerencia de Becquerel Marie Curie (Figura 2.6▶) y su esposo, Pierre, comenzaron a realizar experimentos para aislar los componentes radiactivos del compuesto.

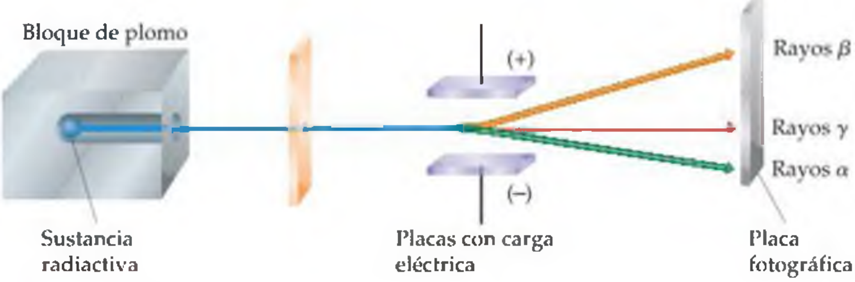
Estudios posteriores sobre la naturaleza de la radiactividad, principalmente los del científico británico Ernest Rutherford (Figura 2.7▶), revelaron tres tipos de radiación: alfa (α), beta (β) y gamma (γ). Cada tipo difiere en su respuesta a un campo eléctrico, como muestra la figura 2.8▼. Las trayectorias de las radiaciones α y β son desviadas por la acción del campo eléctrico, aunque en direcciones opuestas; la radiación γ no se ve afectada.

Rutherford demostró que tanto los rayos α como los β consisten en partículas de rápido movimiento, a las que se les dio el nombre de partículas α y β. De hecho, las partículas β son electrones de alta velocidad y pueden ser considerados el equivalente radiactivo de los rayos catódicos; son atraídos hacia una placa con carga positiva. Las partículas α tienen una carga positiva y son atraídas hacia una placa negativa. En unidades de carga del electrón, las partículas β tienen una carga de 1−, y las partículas α una carga de 2+. Cada partícula α tiene una masa de aproximadamente 7400 veces la de un electrón. La radiación gamma es una radiación de alta energía parecida a los rayos X; no consiste en partículas y no tiene carga. En el capítulo 21 explicaremos con más detalle el tema de la radiactividad.

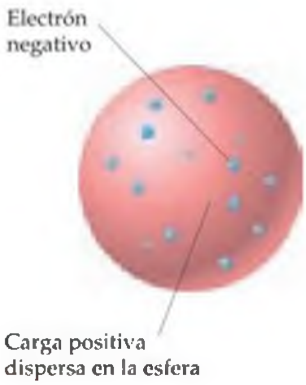
▲ Figura 2.7 **Ernest Rutherford (1871-1937).** Rutherford, a quien Einstein llamó el "segundo Newton", nació y se educó en Nueva Zelanda. En 1895 fue el primer estudiante extranjero a quien se le otorgó una posición en el Cavendish Laboratory de la Cambridge University de Inglaterra, en donde trabajó con J. J. Thomson. En 1898 se unió al cuerpo docente de la McGill University de Montreal. Mientras estuvo en McGill, Rutherford hizo su investigación sobre la radiactividad, la que lo llevó a ser galardonado con el Premio Nobel de Química en 1908. En 1907, Rutherford regresó a Inglaterra para unirse al cuerpo docente de la Manchester University, donde en 1910 realizó su famoso experimento de dispersión de partículas α, el cual lo llevo al modelo nuclear del átomo. En 1992 su país natal, Nueva Zelanda, honró a Rutherford imprimiendo su imagen, junto con su medalla del Premio Nobel, en los billetes de 100 dólares.

El átomo nuclear

Con la creciente evidencia de que el átomo está compuesto por partículas aún más pequeñas, se dio más importancia a cómo se relacionaban dichas partículas. A principios del siglo XX, Thomson concluyó que debido a que los electrones sólo contribuyen con una fracción muy pequeña a la masa de un átomo, probablemente serían responsables de una fracción igualmente pequeña del tamaño del átomo. Propuso que el átomo consistía en una esfera uniforme positiva de materia en la



▲ Figura 2.8 **Comportamiento de los rayos alfa (α), beta (β) y gamma (γ) en un campo eléctrico.** Los rayos α consisten en partículas con carga positiva, por lo que son atraídas por la placa con carga negativa. Los rayos β consisten en partículas con carga negativa, por lo que son atraídas por la placa con carga positiva. Los rayos γ, que no tienen carga, no se ven afectados por el campo eléctrico.



▲ **Figura 2.9 Modelo del átomo de J.J. Thomson, llamado "pudín con pasas".** Thomson ilustró los pequeños electrones incrustados en un átomo, como si fueran pasas en un pudín, o semillas en una sandía. Ernest Rutherford demostró que este modelo era erróneo.

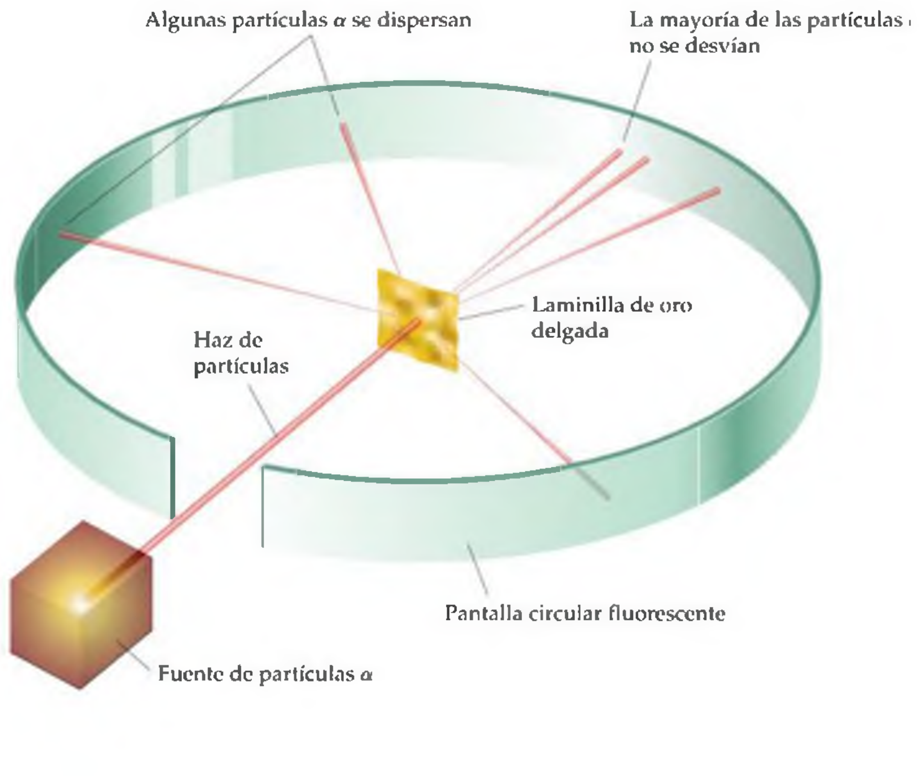
que los electrones estaban incrustados, como muestra la figura 2.9 ◀. Este modelo, también conocido como "pudín con pasas", por el tradicional postre inglés, tuvo una aceptación muy breve.

En 1910, Rutherford y sus colaboradores realizaron un experimento que refutó el modelo de Thomson. Rutherford estudiaba los ángulos con los que las partículas α se desviaban, o *dispersaban*, a medida que pasaban a través de una delgada laminilla de oro que tiene algunos miles de átomos de espesor (Figura 2.10 ▼). Rutherford y sus colaboradores descubrieron que casi todas las partículas α pasaron directamente a través de la laminilla sin desviación. Algunas partículas se desviaron aproximadamente 1 grado, lo que era consistente con el modelo del pudín con pasas de Thomson. Para estar seguros por completo, Rutherford sugirió que Ernest Marsden, un estudiante universitario que trabajaba en el laboratorio, buscara evidencia de dispersión en ángulos mayores. Para sorpresa de todos, se observó cierta dispersión en ángulos grandes. Algunas partículas incluso se dispersaron hacia atrás siguiendo la dirección de donde habían salido. La explicación de estos resultados no fue obvia de inmediato, pero resultaron claramente inconsistentes con el modelo del pudín con pasas de Thomson.

Para 1911, Rutherford pudo explicar estas observaciones. Postuló que casi toda la masa de cada átomo de oro de su laminilla y toda su carga positiva residían en una región muy pequeña y extremadamente densa, a la que llamó **núcleo**. Después postuló que casi todo el volumen de un átomo es un espacio vacío en el que los electrones se mueven alrededor del núcleo. En el experimento de dispersión de partículas α, la mayoría de las partículas pasaron directamente a través de la laminilla, debido a que no encontraron el diminuto núcleo de algún átomo de oro; tan sólo pasaron a través del espacio vacío que forma la mayor parte de todos los átomos de la laminilla. Sin embargo, de vez en cuando una partícula α se acercó a un núcleo de oro. La repulsión entre el núcleo de oro altamente cargado y la partícula α fue tan fuerte para desviar la partícula α menos masiva, como muestra la figura 2.11 ▶.

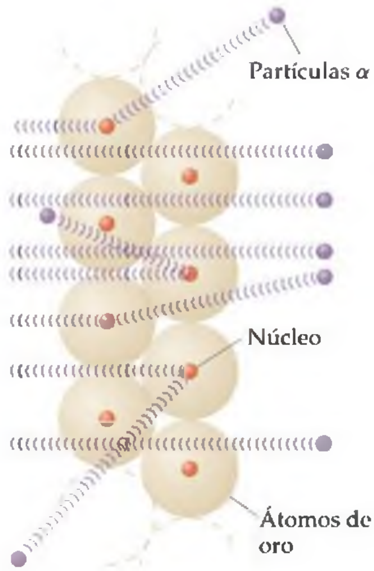
Experimentos posteriores condujeron al descubrimiento de partículas positivas (*protones*) y partículas neutras (*neutrones*) en el núcleo. Los protones fueron descubiertos en 1919 por Rutherford. En 1932, el científico británico James Chadwick (1891-1972) descubrió los neutrones. En la sección 2.3 analizaremos con más detalle estas partículas.

▶ **Figura 2.10 Experimento de Rutherford sobre la dispersión de partículas α.** Las líneas rojas representan las trayectorias de las partículas α. Cuando los haces entrantes chocan contra la laminilla de oro, la mayoría de las partículas pasan directamente a través de ella, pero algunas se dispersan.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué le ocurre a la mayoría de las **partículas** α que chocan contra la laminilla de oro del experimento de Rutherford?, ¿por qué se comportan de esa manera?



▲ **Figura 2.11 Modelo de Rutherford que explica la dispersión de las partículas α.** La laminilla de oro tiene unos cuantos miles de átomos de espesor. Debido a que la mayor parte del volumen de cada átomo es espacio vacío, la mayoría de las partículas α pasan a través de la laminilla sin desviarse. Sin embargo, cuando una partícula α pasa muy cerca de un núcleo de oro, es repelida, lo que ocasiona que su trayectoria se altere.

2.3 LA VISIÓN MODERNA DE LA ESTRUCTURA ATÓMICA

Desde la época de Rutherford, los físicos han aprendido mucho sobre la composición detallada del núcleo atómico. En el curso de estos descubrimientos, la lista de partículas que forman el núcleo ha crecido mucho y continúa haciéndolo. Sin embargo, como químicos podemos adoptar una visión sencilla del átomo, ya que sólo tres partículas subatómicas, el **protón**, el **neutrón** y el **electrón** se relacionan con el comportamiento químico.

La carga de un electrón es -1.602×10^{-19} C, y la de un protón es de $+1.602 \times 10^{-19}$ C. La cantidad 1.602×10^{-19} C se conoce como **carga electrónica**. Por conveniencia, las cargas de las partículas atómicas y subatómicas se expresan en general como múltiplos de esta carga, en lugar de en coulombs. De este modo, la carga del electrón es 1−, y la del protón es 1+. Los neutrones no tienen carga y, por lo tanto, son eléctricamente neutros (de ahí su nombre). *Todo átomo tiene igual número de electrones y protones, por lo que los átomos no tienen carga eléctrica neta.*

Los protones y neutrones residen juntos en el núcleo del átomo, el cual, como propuso Rutherford, es extremadamente pequeño. La inmensa mayoría del volumen de un átomo es el espacio en el que residen los electrones. Los electrones son atraídos por los protones del núcleo a través de la fuerza electrostática que existe entre las partículas de cargas eléctricas opuestas. En capítulos posteriores veremos que la magnitud de las fuerzas de atracción entre los electrones y el núcleo puede utilizarse para explicar muchas de las diferencias entre elementos distintos.

PIÉNSELO UN POCO

(a) Si un átomo tiene 15 protones, ¿cuántos electrones tiene? **(b)** ¿En qué parte del átomo residen los protones?

Los átomos tienen masas en extremado pequeñas. Por ejemplo, la masa del átomo más pesado que se conoce es de aproximadamente 4×10^{-22} g. Debido a que sería difícil expresar tan pequeñas cantidades en gramos, en su lugar utilizamos la unidad de masa atómica, o uma.* Una uma equivale a 1.66054×10^{-24} g. Las masas del protón y el neutrón son casi iguales, y ambas son mucho más grandes que la del electrón: un protón tiene una masa de 1.0073 uma, un neutrón de 1.0087 uma, y un electrón de 5.486×10^{-4} uma. Debido a que se necesitarían 1836 electrones para igualar la masa de 1 protón, el núcleo contiene la mayor parte de la masa de un átomo. La tabla 2.1 ▼ resume las cargas y las masas de las partículas subatómicas. En la sección 2.4 hablaremos acerca de las masas atómicas.

Los átomos también son extremadamente pequeños. La mayoría de los átomos tienen diámetros entre 1×10^{-10} m y 5×10^{-10} m, o 100-500 pm. Una unidad conveniente, aunque no del SI, utilizada para expresar dimensiones atómicas es el

TABLA 2.1 ■ Comparación del protón, neutrón y electrón

Partícula	Carga	Masa (uma)
Protón	Positiva (1+)	1.0073
Neutrón	Ninguna (neutral)	1.0087
Electrón	Negativa (1−)	5.486×10^{-4}

**La abreviatura SI para la unidad de masa atómica es u. Nosotros utilizaremos la abreviatura más común uma.*

angstrom (Å). Un angstrom equivale a 10^{-10} m. Así, los átomos tienen diámetros de aproximadamente 1-5 Å. Por ejemplo, el diámetro del átomo de cloro es de 200 pm, o 2.0 Å. Tanto los picómetros como los angstroms se utilizan comúnmente para expresar las dimensiones de los átomos y moléculas.

EJERCICIO RESUELTO 2.1 | El tamaño de un átomo

El diámetro de una moneda es 19 mm; en comparación, el diámetro de un átomo de plata es de sólo 2.88 Å. ¿Cuántos átomos de plata podríamos acomodar uno al lado del otro, en una línea recta a lo largo del diámetro de la moneda?

SOLUCIÓN

La incógnita es el número de átomos de plata (Ag). Utilizaremos la relación 1 átomo de Ag = 2.88 Å como el factor de conversión que relaciona el número de átomos y la distancia. Así, podemos comenzar con el diámetro de la moneda, convirtiendo primero esta distancia a angstroms y después utilizando el diámetro de un átomo de Ag para convertir la distancia al número de átomos de Ag:

$$\text{átomos de Ag} = (19\ \text{mm})\left(\frac{10^{-3}\ \text{m}}{1\ \text{mm}}\right)\left(\frac{1\ \text{Å}}{10^{-10}\ \text{m}}\right)\left(\frac{1\ \text{átomo de Ag}}{2.88\ \text{Å}}\right) = 6.6 \times 10^{7}\ \text{átomos de Ag}$$

Es decir, 66 millones de átomos de plata podrían situarse, uno al lado de otro a lo largo de una moneda!

EJERCICIO DE PRÁCTICA

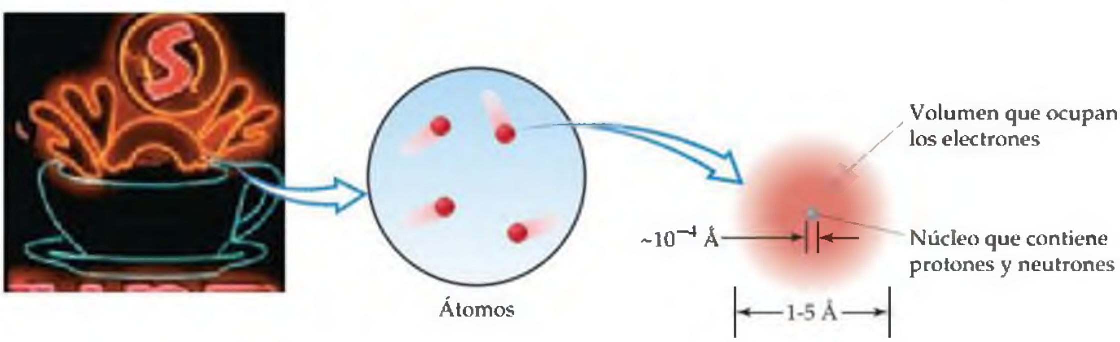
El diámetro de un átomo de carbono es de 1.54 Å. **(a)** Exprese el diámetro en picómetros. **(b)** ¿Cuántos átomos de carbono podrían alinearse uno al lado del otro, en línea recta, a través del ancho de un lápiz que tiene un espesor de 0.20 mm?
Respuestas: **(a)** 154 pm, **(b)** 1.3×10^{6} átomos de C.

Los diámetros de los núcleos atómicos son de aproximadamente 10^{-4} Å, sólo una pequeña fracción del diámetro del átomo como un todo. Podemos apreciar los tamaños relativos del átomo y su núcleo si imaginamos que, si el átomo de hidrógeno fuera tan grande como un estadio de fútbol, el núcleo tendría el tamaño de una pequeña canica. Debido a que el diminuto núcleo contiene la mayor parte de la masa del átomo en tan pequeño volumen, tiene una densidad asombrosa, del orden de 10^{13}-10^{14} g/cm^3. Una caja de cerillos llena de un material de tal densidad pesaría más de 2,500 millones de toneladas! Los astrofísicos han sugerido que el interior de una estrella colapsada podría aproximarse a esta densidad.

Una ilustración del átomo que incorpora las características que acabamos de explicar aparece en la figura 2.12 ▼. Los electrones, quienes ocupan casi todo el volumen del átomo, tienen la función más importante en las reacciones químicas. La importancia de representar la región que contiene a los electrones como una nube difusa será más clara en capítulos posteriores cuando consideremos las energías y los arreglos espaciales de los electrones.

Números atómicos, números de masa e isótopos

¿Qué hace que un átomo de un elemento sea diferente del átomo de otro elemento? Por ejemplo, ¿en qué difiere un átomo de carbono de uno de oxígeno? La gran diferencia radica en sus composiciones subatómicas. Los átomos de cada elemento tienen un número característico de protones. De hecho, el número de protones en el



▼ **Figura 2.12 La estructura del átomo.** El gas neón está compuesto por átomos. El núcleo, el cual contiene protones y neutrones, es donde se ubica prácticamente toda la masa del átomo. El resto del átomo es el espacio en el que residen los electrones, ligeros y con carga negativa.

Un panorama detallado — FUERZAS BÁSICAS

En la naturaleza existen cuatro fuerzas básicas conocidas: (1) la gravitacional, (2) la electromagnética, (3) la nuclear fuerte y (4) la nuclear débil. Las *fuerzas gravitacionales* son fuerzas atractivas que actúan entre todos los objetos en proporción a sus masas. Las fuerzas gravitacionales entre los átomos o entre partículas subatómicas son tan pequeñas que no tienen importancia química.

Las *fuerzas electromagnéticas* son fuerzas atractivas o repulsivas que actúan entre objetos eléctrica o magnéticamente cargados. Las fuerzas eléctrica y magnética están íntimamente relacionadas. Las fuerzas eléctricas son muy importantes para comprender el comportamiento químico de los átomos. La magnitud de la fuerza eléctrica entre dos partículas cargadas está dada por la *ley de Coulomb*: $F = kQ_1Q_2/d^2$, donde Q_1 y Q_2 son las magnitudes de las cargas de las dos partículas, d es la distancia entre sus centros, y k es una constante determinada por las unidades de Q y d. Un valor negativo en la fuerza indica atracción, mientras que un valor positivo indica repulsión.

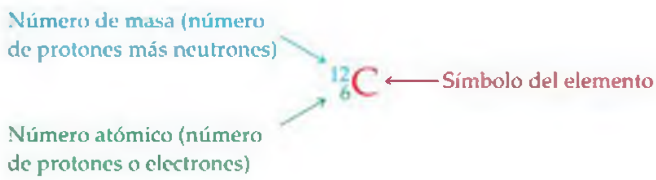
Todos los núcleos, excepto los de los átomos de hidrógeno, contienen dos o más protones. Debido a que cargas similares se repelen, la repulsión eléctrica ocasionaría que los protones se separaran si una fuerza más atractiva, llamada *fuerza nuclear fuerte*, no los mantuviera juntos. Esta fuerza actúa entre partículas subatómicas, como en el núcleo. A esta distancia, la fuerza nuclear fuerte es más poderosa que la fuerza eléctrica y mantiene unido al núcleo.

La *fuerza nuclear débil* es menos poderosa que la fuerza eléctrica, pero más poderosa que la fuerza gravitacional. Sabemos de su existencia sólo porque se muestra a sí misma en ciertos tipos de radiactividad.

***Ejercicios relacionados:* 2.83(b) y 2.89.**

núcleo de un átomo de cualquier elemento se conoce como el **número atómico** de éste. Ya que un átomo no tiene carga eléctrica neta, el número de electrones que contiene debe ser igual al número de protones. Por ejemplo, todos los átomos de carbono tienen seis protones y seis electrones, mientras que todos los átomos de oxígeno tienen ocho protones y ocho electrones. Por lo tanto, el número atómico del carbono es 6, mientras que el número atómico del oxígeno es 8. El número atómico de cada elemento aparece con su nombre y su símbolo en el interior de la portada de este libro.

Los átomos de un elemento dado pueden diferir en el número de neutrones que contienen y, como consecuencia, en su masa. Por ejemplo, la mayoría de los átomos de carbono tienen seis neutrones, aunque algunos tienen más y otros menos. El símbolo ${}^{12}_{6}C$ (se lee como "carbono doce", carbono-12) representa el átomo de carbono que contiene seis protones y seis neutrones. El número atómico está representado por el subíndice y el superíndice, conocido como **número de masa**, es el número total de protones y neutrones en el átomo:



Debido a que todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo número atómico, el subíndice es redundante y con frecuencia se omite. Por lo tanto, el símbolo del carbono-12 puede representarse simplemente como ${}^{12}C$. Como un ejemplo más de esta notación, los átomos que contienen seis protones y ocho neutrones tienen un número de masa de 14 y se representan como ${}^{14}_{6}C$ o ${}^{14}C$ y se conocen como carbono-14.

Los átomos con números atómicos idénticos, pero con números de masa diferentes (es decir, igual número de protones pero diferente número de neutrones) se conocen como **isótopos**. La tabla 2.2 ▼ presenta varios isótopos del carbono.

TABLA 2.2 ■ Algunos isótopos del carbono*

Símbolo	Número de protones	Número de electrones	Número de neutrones
${}^{11}C$	6	6	5
${}^{12}C$	6	6	6
${}^{13}C$	6	6	7
${}^{14}C$	6	6	8

*Casi el 99% del carbono encontrado en la naturaleza es el ${}^{12}C$.

En general utilizaremos la notación que incluye superíndices sólo cuando hagamos referencia a algún isótopo particular de un elemento.

EJERCICIO RESUELTO 2.2 | **Cómo determinar el número de partículas subatómicas en los átomos**

¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en **(a)** un átomo de ^{197}Au; **(b)** en un átomo de estroncio-90?

SOLUCIÓN

(a) El superíndice 197 es el número de masa, la suma del número de protones más el número de neutrones. De acuerdo con la lista de elementos que aparece en la parte interior de la portada, el oro tiene un número atómico de 79. Como consecuencia, un átomo de ^{197}Au tiene 79 protones, 79 electrones y $197 - 79 = 118$ neutrones. **(b)** El número atómico del estroncio (listado en el interior de la portada) es 38. Por lo tanto, todos los átomos de este elemento tienen 38 protones y 38 electrones. El isótopo estroncio-90 tiene $90 - 38 = 52$ neutrones.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en **(a)** un átomo de ^{138}Ba; **(b)** un átomo de fósforo-31?

Respuestas: **(a)** 56 protones, 56 electrones y 82 neutrones; **(b)** 15 protones, 15 electrones y 16 neutrones.

EJERCICIO RESUELTO 2.3 | **Cómo escribir símbolos para los átomos**

El magnesio tiene tres isótopos, con números de masa 24, 25 y 26. **(a)** Escriba el símbolo químico completo (superíndice y subíndice) de cada uno de ellos. **(b)** ¿Cuántos neutrones hay en un átomo de cada isótopo?

SOLUCIÓN

(a) El magnesio tiene un número atómico de 12, por lo que todos los átomos de magnesio contienen 12 protones y 12 electrones. Por lo tanto, los tres isótopos se representan como $^{24}_{12}Mg$, $^{25}_{12}Mg$ y $^{26}_{12}Mg$. **(b)** El número de neutrones en cada isótopo es el número de masa menos el número de protones. Por lo tanto, los números de neutrones en un átomo de cada isótopo son 12, 13 y 14, respectivamente.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba el símbolo químico completo para el átomo que contiene 82 protones, 82 electrones y 126 neutrones.

Respuesta: $^{208}_{82}Pb$.

2.4 PESOS ATÓMICOS

Los átomos son partículas pequeñas de materia, por lo que tienen masa. En esta sección explicaremos la escala de masa utilizada para los átomos y presentaremos el concepto de *pesos atómicos*. En la sección 3.3 ampliaremos estos conceptos para mostrar cómo las masas atómicas se utilizan para determinar las masas de compuestos y *pesos moleculares*.

La escala de masa atómica

Aunque los científicos del siglo XIX nada sabían acerca de las partículas subatómicas, estaban conscientes de que los átomos de diferentes elementos tenían masas diferentes. Por ejemplo, encontraron que cada 100.0 g de agua contenía 11.1 g de hidrógeno y 88.9 g de oxígeno. Por lo tanto, el agua contiene $88.9/11.1 = 8$ veces tanto oxígeno en masa, como hidrógeno. Una vez que los científicos comprendieron que el agua contiene dos átomos de hidrógeno por cada átomo de oxígeno, concluyeron que un átomo de oxígeno debe tener $2 \times 8 = 16$ veces tanta masa que un átomo de hidrógeno. Al hidrógeno, el átomo más ligero, se le asignó de manera arbitraria una masa relativa de 1 (sin unidades). Las masas atómicas de otros elementos primero se determinaron en relación con este valor. Por lo tanto, al oxígeno se le asignó una masa atómica de 16.

En la actualidad podemos determinar las masas de átomos individuales con un alto grado de exactitud. Por ejemplo, sabemos que el átomo de ^{1}H tiene una masa de 1.6735×10^{-24} g, y el átomo de ^{16}O tiene una masa de 2.6560×10^{-23} g. Como vimos en la sección 2.3, es conveniente utilizar la *unidad de masa atómica* (uma) cuando manejamos estas masas extremadamente pequeñas:

$$1 \text{ uma} = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g y } 1 \text{ g} = 6.02214 \times 10^{23} \text{ uma}$$

Hoy en día la unidad de masa atómica se define asignando una masa de exactamente 12 uma a un átomo del isótopo de carbono ^{12}C. En estas unidades, un átomo de ^{1}H tiene una masa de 1.0078 uma, y un átomo de ^{16}O tiene una masa de 15.9949 uma.

Masas atómicas promedio

La mayoría de los elementos se encuentran en la naturaleza como mezclas de isótopos. Podemos determinar la *masa atómica promedio* de un elemento utilizando las masas de sus varios isótopos y su abundancia relativa. Por ejemplo, el carbono presente en la naturaleza está compuesto por 98.93% de ^{12}C y 1.07% de ^{13}C. Las masas de estos isótopos son 12 uma (exactamente) y 13.00335 uma, respectivamente. Calculamos la masa atómica promedio del carbono a partir de la abundancia fraccionaria de cada isótopo y la masa de dicho isótopo:

$$(0.9893)(12 \text{ uma}) + (0.0107)(13.00335 \text{ uma}) = 12.01 \text{ uma}$$

La masa atómica promedio de cada elemento (expresada en unidades de masa atómica) también se conoce como su **peso atómico**. Aunque el término *masa atómica promedio* es más adecuado, el término *peso atómico* es más común. Los pesos atómicos de los elementos aparecen tanto en la tabla periódica como en la tabla de elementos del interior de la portada de este libro.

PIÉNSELO UN POCO

Un átomo de cromo tiene una masa de 52.94 uma, mientras que el peso atómico del cromo es de 51.99 uma. Explique la diferencia entre las dos masas.

EJERCICIO RESUELTO 2.4 | Cálculo del peso atómico de un elemento a partir de su abundancia isotópica

El cloro que se encuentra en la naturaleza contiene 75.78% de ^{35}Cl, el cual tiene una masa atómica de 34.969 uma, y 24.22% de ^{37}Cl, el cual tiene una masa atómica de 36.966 uma. Calcule la masa atómica promedio (es decir, el peso atómico) del cloro.

SOLUCIÓN

Podemos calcular la masa atómica promedio si multiplicamos la abundancia de cada isótopo por su masa atómica y luego sumamos estos productos. Debido a que 75.78% = 0.7578 y 24.22% = 0.2422, tenemos

$$\begin{aligned}\text{Masa atómica promedio} &= (0.7578)(34.969 \text{ uma}) + (0.2422)(36.966 \text{ uma}) \\ &= 26.50 \text{ uma} + 8.953 \text{ uma} \\ &= 35.45 \text{ uma}\end{aligned}$$

Esta respuesta tiene sentido: la masa atómica promedio del Cl se encuentra entre las masas de los dos isótopos y está más cerca del valor del ^{35}Cl, el cual es el isótopo más abundante.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

En la naturaleza existen tres isótopos de silicio: ^{28}Si (92.23%), que tiene una masa atómica de 27.97693 uma; ^{29}Si (4.68%), que tiene una masa atómica de 28.97649 uma, y ^{30}Si (3.09%), que tiene una masa atómica de 29.97377 uma. Calcule el peso atómico del silicio.
Respuesta: 28.09 uma.

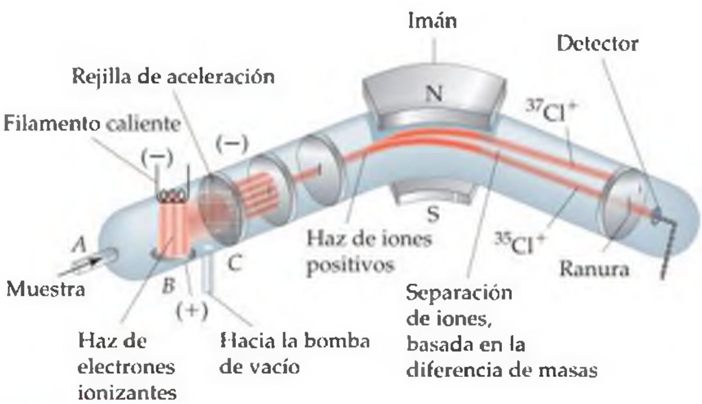
Un panorama detallado EL ESPECTRÓMETRO DE MASAS

El medio más directo y exacto para determinar pesos atómicos y moleculares lo proporciona el **espectrómetro de masas** (Figura 2.13▼). Una muestra gaseosa se introduce por *A* y es bombardeada por un flujo de electrones de alta energía en *B*. Las colisiones entre los electrones y los átomos o moléculas del gas producen partículas cargadas positivamente, en su mayoría con una carga 1+. Estas partículas cargadas son aceleradas hacia una rejilla de alambre cargada negativamente (*C*). Después de que las partículas pasan a través de la rejilla, se encuentran con dos ranuras que sólo permiten el paso de un delgado haz de partículas. Luego, este haz pasa entre los polos de un imán, el cual desvía las partículas en una trayectoria curva, parecida a la de los electrones cuando son desviados por un campo magnético (Figura 2.4). Para partículas con la misma carga, la magnitud de la desviación depende de la masa; la partícula más masiva presenta menos desviación. Por lo tanto, las partículas son separadas de acuerdo con sus masas. Al cambiar la fuerza del campo magnético o el voltaje de aceleración en la rejilla cargada negativamente, se pueden seleccionar partículas cargadas con masas diferentes para que entren al detector que se encuentra al final del instrumento.

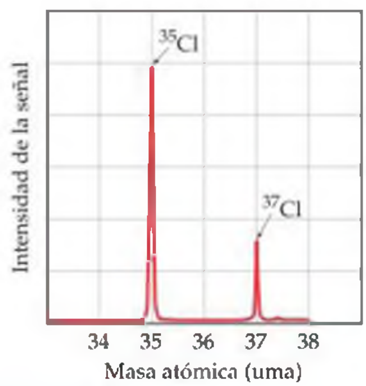
A la gráfica de la intensidad de la señal del detector en función de la masa atómica de la partícula se le llama *espectro de masas*. El espectro de masas de los átomos de cloro, que aparece en la figura 2.14▼, revela la presencia de dos isótopos. El análisis de un espectro de masas proporciona tanto las masas de las partículas cargadas que llegaron al detector como sus abundancias relativas. Las abundancias se obtienen de las intensidades de la señal. El hecho de conocer la masa atómica y la abundancia de cada isótopo nos permite calcular el peso atómico de un elemento, como vimos en el Ejercicio resuelto 2.4.

En la actualidad, son muy utilizados los espectrómetros de masas para identificar compuestos químicos y analizar mezclas de sustancias. Cualquier molécula que pierde electrones se separa y forma un arreglo de fragmentos cargados positivamente. El espectrómetro de masas mide las masas de estos fragmentos y produce una "huella digital" química de la molécula, la cual proporciona pistas sobre cómo estaban conectados los átomos en la molécula original. Por lo tanto, un químico podría utilizar esta técnica para determinar la estructura molecular de un compuesto recientemente sintetizado, o para identificar un contaminante en el ambiente.

***Ejercicios relacionados:* 2.33, 2.34, 2.35(b), 2.36, 2.93 y 2.94.**



▲ **Figura 2.13 Espectrómetro de masas.** Los átomos de Cl se introducen por el lado izquierdo del espectrómetro y se ionizan para formar iones Cl^+, los cuales después se dirigen a través de un campo magnético. Las trayectorias de los iones de los dos isótopos de Cl se desvían cuando pasan a través del campo magnético. Según el esquema, el espectrómetro está calibrado para detectar iones $^{35}Cl^+$. Los iones $^{37}Cl^+$ más pesados no se desvían lo suficiente para llegar al detector.

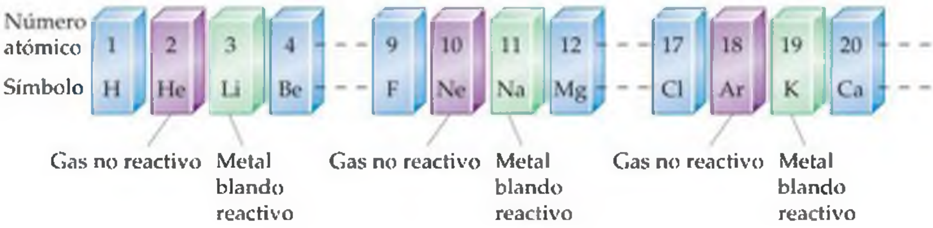


▲ **Figura 2.14 Espectro de masas del cloro atómico.** La abundancia fraccionaria de los isótopos ^{35}Cl y ^{37}Cl del cloro es señalada por las intensidades de la señal relativa de los haces que llegan al detector del espectrómetro de masas.

2.5 LA TABLA PERIÓDICA

La teoría atómica de Dalton generó las condiciones propicias para un enorme crecimiento en la experimentación química a principios del siglo XIX. A medida que el conjunto de observaciones químicas crecía, y la lista de elementos conocidos aumentaba, se intentaba descubrir patrones regulares del comportamiento químico. En 1869, estos esfuerzos culminaron en el desarrollo de la tabla periódica. En capítulos posteriores hablaremos mucho de la tabla periódica, pero es muy importante y útil que la conozca desde ahora. Aprenderá con rapidez que la tabla periódica es *la herramienta más importante que utilizan los químicos para organizar y recordar hechos químicos*.

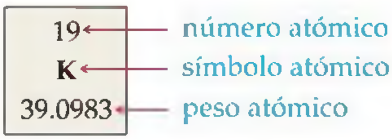
Muchos elementos presentan similitudes muy marcadas entre sí. Por ejemplo, los elementos litio (Li), sodio (Na) y potasio (K) son metales blandos muy reactivos.



◀ **Figura 2.15 El ordenamiento de los elementos por número atómico revela un patrón periódico de sus propiedades.** Este patrón periódico es la base de la tabla periódica.

Los elementos helio (He), neón (Ne) y argón (Ar) son gases muy poco reactivos (inertes). Si los elementos se ordenan de manera creciente de sus números atómicos, sus propiedades químicas y físicas muestran un patrón repetitivo, o periódico. Por ejemplo, cada uno de los metales blandos reactivos, litio, sodio y potasio, se encuentran inmediatamente después de uno de los gases no reactivos, helio, neón y argón, como muestra la figura 2.15▲.

A la distribución de elementos en orden creciente de sus números atómicos, donde los elementos que tienen propiedades similares se colocan en columnas verticales, se le conoce como la **tabla periódica**. La figura 2.16▼ muestra la tabla periódica y también aparece en el interior de la portada de este libro. Para cada elemento de la tabla se proporciona el número atómico y el símbolo atómico. Con frecuencia también se proporciona el peso atómico, como en el caso de la siguiente casilla típica para el potasio:



Es probable que existan pequeñas diferencias en la tabla periódica de un libro a otro, o entre las que están en las aulas y la del libro. Éstas son sólo cuestiones de estilo, o puede tratarse de información adicional incluida, pero no hay diferencias fundamentales.

	1A 1	2A 2	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8	9	10	1B 11	2B 12	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	113	114	115	116		118

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

Metales

Metaloides

No metales

▲ **Figura 2.16 Tabla periódica de los elementos.** Se utilizan diferentes colores para mostrar la división de los elementos en metales, metaloides y no metales.

Las filas horizontales de la tabla periódica se conocen como **periodos**. El primer periodo consta de sólo dos elementos, hidrógeno (H) y helio (He). El segundo y tercer periodos, los cuales comienzan con litio (Li) y sodio (Na), respectivamente, constan de ocho elementos cada uno. El cuarto y quinto periodos contienen 18 elementos. El sexto periodo tiene 32 elementos, pero para que éstos ocupen una sola página, 14 de estos elementos (aquellos con números atómicos del 57 al 70) aparecen en la parte inferior de la tabla. El séptimo y último periodo está incompleto, pero también tiene a 14 de sus miembros en la fila inferior de la tabla.

Las columnas verticales de la tabla periódica se conocen como **grupos**. La forma en que los grupos están clasificados es hasta cierto punto arbitraria; en general se utilizan tres esquemas de clasificación, dos de los cuales aparecen en la figura 2.16. El conjunto superior de rótulos, que tienen designaciones A y B, se utiliza mucho en Norteamérica. En este esquema se emplean con frecuencia números romanos, en lugar de números arábigos. Por ejemplo, el grupo 7A se rotula como VIIA. Los europeos utilizan una convención similar que numera las columnas de la 1A hasta la 8A, y luego de la 1B hasta la 8B, por lo que asignan el rótulo 7B (o VIIB) al grupo encabezado por el flúor (F), en lugar de rotularlo 7A. En un esfuerzo por eliminar esta confusión, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) propuso la convención de numerar a los grupos del 1 al 18 sin designaciones A o B, como muestra el conjunto inferior de rótulos que se encuentra en la parte superior de la tabla de la figura 2.16. Nosotros utilizaremos la convención tradicional norteamericana con números arábigos.

Los elementos que pertenecen al mismo grupo con frecuencia presentan similitudes en sus propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, los "metales de acuñación", como el cobre (Cu), la plata (Ag) y el oro (Au), pertenecen al grupo 1B. Como su nombre sugiere, los metales de acuñación se utilizan alrededor del mundo para hacer monedas. Muchos otros grupos de la tabla periódica también tienen nombres, como los que presenta la tabla 2.3 ▼.

En los capítulos 6 y 7 aprenderemos que los elementos de un grupo de la tabla periódica tienen propiedades similares debido a que tienen el mismo arreglo de electrones en la periferia de sus átomos. Sin embargo, no tenemos que esperar hasta entonces para utilizar la tabla periódica, después de todo, los químicos que nada sabían acerca de los electrones desarrollaron la tabla! Nosotros podemos utilizar la tabla como ellos lo hicieron para correlacionar el comportamiento de los elementos y para intentar recordar muchos hechos. Verá que es útil consultar frecuentemente la tabla periódica cuando estudie el resto de este capítulo.

Con excepción del hidrógeno, todos los elementos del lado izquierdo y de la parte media de la tabla periódica son **elementos metálicos**, o **metales**. La mayoría de los elementos son metálicos; comparten propiedades características, como el brillo y la alta conductividad eléctrica y calorífica. Todos los metales, con excepción del mercurio (Hg), son sólidos a temperatura ambiente. Los metales están separados de los **elementos no metálicos**, o **no metales**, por una diagonal escalonada que va del boro (B) al astato (At), como muestra la figura 2.16. El hidrógeno, aunque se encuentra del lado izquierdo de la tabla periódica, es un no metal. A temperatura ambiente, algunos no metales son gases, algunos sólidos y uno es líquido. Los no metales difieren por lo general de los metales en su apariencia (Figura 2.17 ◀) y en otras propiedades físicas. Muchos de los elementos que se encuentran junto a la línea que separa a los metales de los no metales, como el antimonio (Sb), tienen propiedades intermedias entre las de los metales y las de los no metales. A estos elementos con frecuencia se les llama **metaloides**.

▲ Figura 2.17 **Algunos ejemplos conocidos de metales y no metales.** Los no metales (abajo a la izquierda) son el azufre (polvo amarillo), el yodo (cristales oscuros brillantes), el bromo (líquido y vapor café-rojizo en la ampolleta) y tres muestras de carbono (polvo negro de carbón, diamante y grafito en la punta del lápiz). Los metales se encuentran en la llave de tuercas de aluminio, el tubo de cobre, los perdigones de plomo, las monedas de plata y en las pepitas de oro.

TABLA 2.3 ■ Nombres de algunos grupos de la tabla periódica

Grupo	Nombre	Elementos
1A	Metales alcalinos	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
2A	Metales alcalinotérreos	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra
6A	Calcógenos	O, S, Se, Te, Po
7A	Halógenos	F, Cl, Br, I, At
8A	Gases nobles (o gases raros)	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Un panorama detallado GLENN SEABORG Y EL SEABORGIO

Antes de 1940 la tabla periódica terminaba en el uranio, el elemento número 92. Desde entonces, ningún científico ha tenido un efecto tan importante sobre la tabla periódica como Glenn Seaborg. Este científico (Figura 2.18 ▶) se hizo miembro del grupo docente del departamento de química de la Universidad de California en Berkeley, en 1937. En 1940, él y sus colegas Edwin McMillan, Arthur Wahl y Joseph Kennedy lograron aislar plutonio (Pu) como producto de la reacción entre el uranio y neutrones. En el capítulo 21 hablaremos sobre las reacciones de este tipo, llamadas *reacciones nucleares*.

Durante el periodo de 1944 a 1958, Seaborg y sus colaboradores también identificaron varios productos de reacciones nucleares, como los elementos que tenían los números 95 a 102. Todos estos elementos son radiactivos y no se encuentran en la naturaleza; pueden sintetizarse sólo por medio de reacciones nucleares. Por sus esfuerzos en identificar los elementos posteriores al uranio (los elementos *transuránicos*), McMillan y Seaborg compartieron el Premio Nobel de Química en 1951.

De 1961 a 1971 Seaborg fungió como presidente de la Comisión de Energía Atómica de Estados Unidos (ahora el Departamento de Energía). En este puesto contribuyó de forma importante para establecer tratados internacionales para limitar las pruebas de armas nucleares. Cuando volvió a Berkeley, formó parte del equipo que en 1974 identificó por primera vez el elemento número 106. Otro equipo en Berkeley corroboró ese descubrimiento en 1993. En 1994, para honrar las muchas contribuciones de Seaborg al descubrimiento de nuevos elementos, la Sociedad Estadounidense de Química propuso que el elemento número 106 se llamara "seaborgio", con un símbolo propuesto Sg.

◀ **Figura 2.18 Glenn Seaborg (1912-1999).** La fotografía muestra a Seaborg en Berkeley en 1941 utilizando un contador Geiger para intentar detectar la radiación producida por el plutonio. En la sección 21.5 hablaremos sobre los contadores Geiger.

Después de varios años de controversia respecto a si era aceptable dar a un elemento el nombre de una persona viva, en 1997 la IUPAC adoptó en forma oficial el nombre de seaborgio. Seaborg se convirtió en la primera persona en dar en vida su nombre a un elemento.

Ejercicio relacionado: **2.96.**

PIÉNSELO UN POCO

El cloro es un halógeno. Localice este elemento en la tabla periódica. **(a)** ¿Cuál es su símbolo? **(b)** ¿En qué periodo y en qué grupo se encuentra el elemento? **(c)** ¿Cuál es su número atómico? **(d)** El cloro, ¿es un metal o un no metal?

EJERCICIO RESUELTO 2.5 | Uso de la tabla periódica

¿Cuáles de los siguientes elementos esperaría que mostraran más similitudes en sus propiedades físicas y químicas: B, Ca, F, He, Mg, P?

SOLUCIÓN

Es más probable que los elementos que se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica presenten propiedades físicas y químicas similares. Por lo tanto, cabe esperar que el Ca y el Mg sean los más parecidos, ya que se encuentran en el mismo grupo (2A, el de los metales alcalinotérreos).

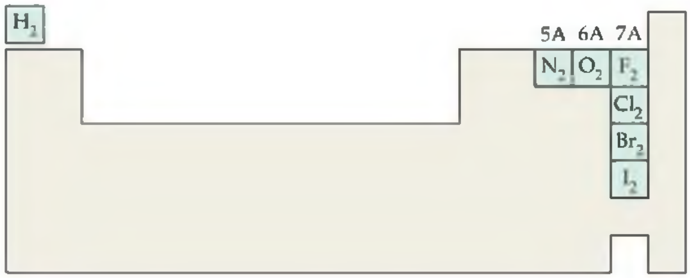
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Localice al Na (sodio) y al Br (bromo) en la tabla periódica. Escriba el número atómico de cada uno, y clasifíquelos como metales, metaloides o no metales.

Respuesta: Na, número atómico 11, es un metal; Br, número atómico 35, es un no metal.

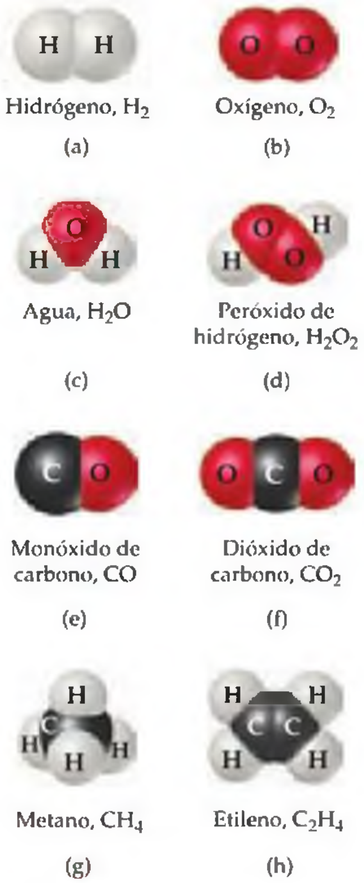
2.6 MOLÉCULAS Y COMPUESTOS MOLECULARES

Aun cuando el átomo es la muestra representativa más pequeña de un elemento, sólo los elementos que son gases nobles se encuentran normalmente en la naturaleza como átomos aislados. La mayoría de la materia está compuesta por moléculas o iones, los cuales están formados por átomos. Aquí analizaremos las moléculas y en la sección 2.7 a los iones.



▶ **Figura 2.19 Moléculas diatómicas.** Siete elementos comunes que existen como moléculas diatómicas a temperatura ambiente.

Una **molécula** es un conjunto de dos o más átomos estrechamente unidos. El "paquete" de átomos resultante se comporta en muchos sentidos como un objeto único y bien definido, de la misma manera que un teléfono celular que se compone de muchas partes se puede reconocer como un solo objeto. En los capítulos 8 y 9 explicaremos las fuerzas que mantienen unidos a los átomos (los enlaces químicos).



▲ **Figura 2.20 Modelos moleculares de algunas moléculas comunes sencillas.** Observe cómo las fórmulas químicas de estas sustancias corresponden con sus composiciones.

Las moléculas y las fórmulas químicas

Muchos elementos se encuentran en la naturaleza en forma molecular; es decir, dos o más átomos del mismo tipo se unen entre sí. Por ejemplo, el oxígeno que normalmente se encuentra en el aire consiste en moléculas que contienen dos átomos de oxígeno. Esta forma molecular de oxígeno se representa con la **fórmula química** O_2. El subíndice de la fórmula nos indica que dos átomos de oxígeno están presentes en cada molécula. Una molécula formada por dos átomos se conoce como **molécula diatómica**. El oxígeno también existe en otra forma molecular, conocida como *ozono*. Las moléculas de ozono consisten en tres átomos de oxígeno, lo que hace que la fórmula química para esta sustancia sea O_3. Aunque el oxígeno "normal" (O_2) y el ozono (O_3) están compuestos sólo por átomos de oxígeno, presentan propiedades químicas y físicas muy diferentes. Por ejemplo, el O_2 es esencial para la vida, pero el O_3 es tóxico; el O_2 es inodoro (no tiene olor), mientras que el O_3 tiene un olor acre picante.

Los elementos que normalmente existen como moléculas diatómicas son el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y los halógenos; su ubicación en la tabla periódica aparece en la figura 2.19 ▲. Cuando hablamos de la sustancia hidrógeno, nos referimos a H_2, a menos que indiquemos explícitamente otra cosa. De igual manera, cuando hablamos de oxígeno, nitrógeno o de cualquiera de los halógenos, nos referimos a O_2, N_2, F_2, Cl_2, Br_2 o I_2. Por lo tanto, las propiedades del oxígeno y del hidrógeno que presenta la tabla 1.3 corresponden al O_2 y H_2. Otras formas menos comunes de estos elementos se comportan de manera muy diferente.

Los compuestos que están formados por moléculas contienen más de un tipo de átomos, y se conocen como **compuestos moleculares**. Por ejemplo, una molécula de agua consiste en dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno, y por lo tanto se representa con la fórmula química H_2O. La ausencia de un subíndice en el O indica que hay un átomo de O por molécula de agua. Otro compuesto formado por estos mismos elementos (en proporciones relativas diferentes) es el peróxido de hidrógeno, H_2O_2. Las propiedades del peróxido de hidrógeno son muy diferentes de las propiedades del agua.

La figura 2.20 ◀ presenta varias moléculas comunes. Observe cómo la composición de cada compuesto está dada por su fórmula química. También observe que estas sustancias están formadas sólo por elementos no metálicos. *La mayor parte de las sustancias moleculares que encontraremos contienen sólo no metales.*

Fórmulas moleculares y empíricas

Las fórmulas químicas que indican los números y tipos de átomos reales en una molécula se conocen como **fórmulas moleculares** (las fórmulas de la figura 2.20 son fórmulas moleculares). Las fórmulas químicas que sólo proporcionan el número relativo de cada tipo de átomos en una molécula se conocen como **fórmulas empíricas**. Los subíndices de una fórmula empírica siempre son las relaciones más pequeñas posibles de números enteros. Por ejemplo, la fórmula molecular del peróxido de hidrógeno es H_2O_2, mientras que su fórmula empírica es HO. La fórmula molecular del etileno es C_2H_4 y su fórmula empírica es CH_2. Para muchas

sustancias, la fórmula molecular y la empírica son idénticas, como en el caso del agua, H_2O.

Las fórmulas moleculares proporcionan más información acerca de las moléculas que las fórmulas empíricas. Siempre que conozcamos la fórmula molecular de un compuesto, podremos determinar su fórmula empírica. Sin embargo, lo contrario no se cumple. Si conocemos la fórmula empírica de una sustancia, no podemos determinar su fórmula molecular, a menos que tengamos más información. Entonces, ¿por qué los químicos se ocupan de las fórmulas empíricas? Como veremos en el capítulo 3, ciertos métodos comunes para el análisis de sustancias sólo conducen a las fórmulas empíricas, y una vez que se conoce dicha fórmula, experimentos adicionales pueden proporcionar la información necesaria para convertir la fórmula empírica en la fórmula molecular. Además, hay sustancias, como las formas más comunes del carbono elemental, que no existen como moléculas aisladas; en estos casos, sólo podemos basarnos en las fórmulas empíricas. Por lo tanto, todas las formas comunes del carbono elemental se representan por el símbolo químico del elemento, C, el cual representa la fórmula empírica de todas sus formas.

EJERCICIO RESUELTO 2.6 | Cómo relacionar las fórmulas empírica y molecular

Escriba las fórmulas empíricas de las siguientes moléculas: **(a)** glucosa, una sustancia también conocida como azúcar en la sangre o dextrosa, cuya fórmula molecular es $C_6H_{12}O_6$; **(b)** óxido nitroso, una sustancia utilizada como anestésico y comúnmente llamada gas hilarante, cuya fórmula molecular es N_2O.

SOLUCIÓN

(a) Los subíndices de una fórmula empírica son las relaciones más pequeñas de números enteros. Las relaciones más pequeñas se obtienen dividiendo cada subíndice entre el factor común más grande, en este caso 6. La fórmula empírica resultante para la glucosa es CH_2O.

(b) Debido a que los subíndices en el N_2O ya tienen los números enteros más pequeños, la fórmula empírica para el óxido nitroso es la misma que su fórmula molecular, N_2O.

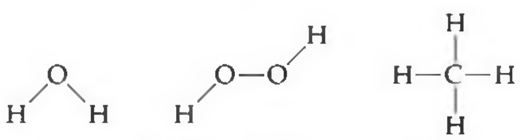
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula empírica para la sustancia llamada *diborano*, cuya fórmula molecular es B_2H_6.

Respuesta: BH_3.

Representación de moléculas

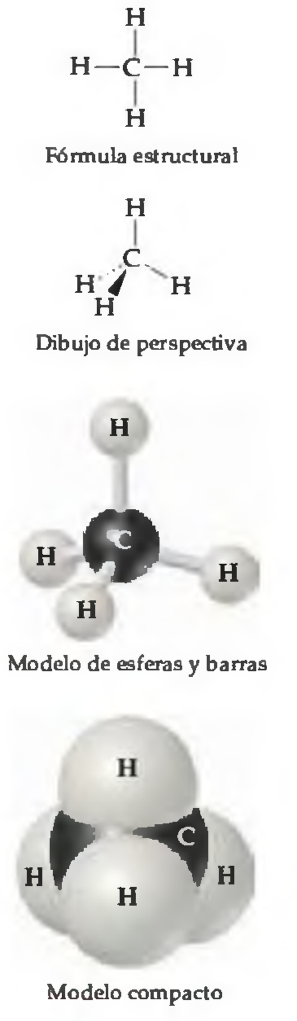
La fórmula molecular de una sustancia resume su composición, pero no muestra cómo se unen los átomos para formar la molécula. La **fórmula estructural** de una sustancia muestra qué átomos están unidos a otros dentro de la molécula. Por ejemplo, las fórmulas estructurales del agua, peróxido de hidrógeno y metano (CH_4) pueden escribirse de la siguiente forma:



Los átomos se representan con sus símbolos químicos, y las líneas se utilizan para representar los enlaces que mantienen unidos a los átomos.

Por lo general, una fórmula estructural no describe la geometría real de la molécula, es decir, los ángulos de unión reales de los átomos; sin embargo, podemos escribir una fórmula estructural como un *dibujo en perspectiva* para dar una idea de la forma tridimensional, como muestra la figura 2.21 ▶.

Los científicos utilizan además diversos modelos para facilitar la visualización de las moléculas. Los *modelos de esferas y barras* muestran a los átomos como esferas y a los enlaces como barras. Este tipo de modelo tiene la ventaja de representar con exactitud los ángulos de enlace con que los átomos se unen entre sí dentro de la molécula (Figura 2.21). En un modelo de esferas y barras, todos los átomos pueden



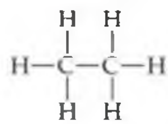
▲ **Figura 2.21 Diversas representaciones de la molécula de metano (CH_4).** Las fórmulas estructurales, los dibujos en perspectiva, los modelos de esferas y barras, y los modelos compactos, nos ayudan a visualizar las formas en que los átomos se unen entre sí para formar moléculas. En el dibujo en perspectiva, las líneas sólidas representan enlaces en el plano del papel, la cuña sólida representa un enlace que sale del plano del papel y las líneas punteadas representan enlaces por detrás del papel.

representarse con esferas del mismo tamaño, o bien, los tamaños relativos de las esferas pueden reflejar los tamaños relativos de los átomos. Algunas veces los símbolos químicos de los elementos se superponen en las esferas, pero con frecuencia los átomos se identifican simplemente por sus colores.

Un *modelo compacto* describe cómo se vería la molécula si se incrementara el tamaño de sus átomos (Figura 2.21). Estos modelos muestran los tamaños relativos de los átomos, pero los ángulos entre los átomos, que contribuyen a definir su geometría molecular, con frecuencia son más difíciles de apreciar que en los modelos de esferas y barras. Como en los modelos de esferas y barras, las identidades de los átomos se indican mediante colores, pero también pueden rotularse con los símbolos de los elementos.

PIÉNSELO UN POCO

La fórmula estructural de la sustancia etano aparece aquí:

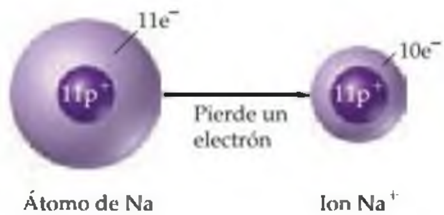


(a) ¿Cuál es la fórmula molecular del etano? **(b)** ¿Cuál es su fórmula empírica? **(c)** ¿Qué tipo de modelo molecular mostraría con más claridad los ángulos entre los átomos?

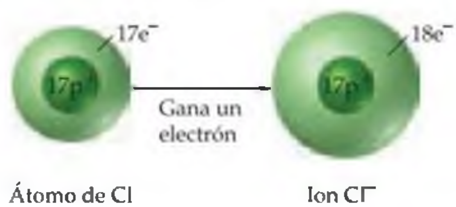
2.7 IONES Y COMPUESTOS IÓNICOS

Un proceso químico no produce cambios en el núcleo de un átomo, pero algunos átomos pueden adquirir (ganar) o ceder (perder) electrones con facilidad. Si a un átomo neutro se le eliminan o se le añaden electrones, se forma una partícula cargada conocida como **ion**. Un ion con carga positiva se conoce como **catión**; y un ion con carga negativa se conoce como **anión**.

Para ver cómo se forman los iones, considere el átomo de sodio que tiene 11 protones y 11 electrones. Este átomo pierde un electrón con facilidad. El catión resultante tiene 11 protones y 10 electrones, lo que significa que tiene una carga neta de 1+.



La carga neta de un ion se representa con un superíndice. Por ejemplo, los superíndices +, 2+ y 3+, significan una carga neta resultante de la *pérdida* de uno, dos y tres electrones, respectivamente. Los superíndices −, 2− y 3−, representan cargas netas resultantes de la *ganancia* de uno, dos y tres electrones, respectivamente. Por ejemplo, el cloro, con 17 protones y 17 electrones, puede ganar un electrón en reacciones químicas para producir el ion Cl^-:



En general, los átomos de metales tienden a perder electrones para formar cationes, mientras que los átomos de no metales tienden a ganar electrones para formar aniones.

EJERCICIO RESUELTO 2.7 | **Cómo escribir símbolos químicos de iones**

Escriba el símbolo químico, incluido el número de masa, de cada uno de los siguientes iones: **(a)** El ion con 22 protones, 26 neutrones y 19 electrones; **(b)** el ion del azufre que tiene 16 neutrones y 18 electrones.

SOLUCIÓN

(a) El número de protones (22) es el número atómico del elemento. Si consultamos la tabla periódica o la lista de elementos, vemos que el elemento cuyo número atómico es 22 corresponde al titanio (Ti). El número de masa de este isótopo del titanio es 22 + 26 = 48 (la suma de los protones y neutrones). Debido a que el ion tiene tres protones más que electrones, tiene una carga neta de 3+. Por lo tanto, el símbolo del ion es $^{48}Ti^{3+}$.

(b) Si consultamos la tabla periódica o una tabla de elementos, vemos que el azufre (S) tiene un número atómico de 16. Por lo tanto, cada átomo o ion de azufre debe contener 16 protones. Nos dicen que el ion también tiene 16 neutrones, lo que significa que el número de masa del ion es 16 + 16 = 32. Debido a que el ion tiene 16 protones y 18 electrones, su carga neta es 2−. Así, el símbolo para el ion es $^{32}S^{2-}$.

En general, nos enfocaremos en las cargas netas de los iones e ignoraremos su número de masa, a menos que las circunstancias indiquen que especifiquemos cierto isótopo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos protones, neutrones y electrones tiene el $^{79}Se^{2-}$?
Respuesta: 34 protones, 45 neutrones y 36 electrones.

Además de los iones sencillos, como el Na^+ y el Cl^-, existen **iones poliatómicos**, como el NH_4^+ (ion amonio) y el SO_4^{2-} (ion sulfato). Estos últimos iones consisten en átomos unidos como en una molécula, pero tienen una carga neta positiva o negativa. En la sección 2.8 consideraremos más ejemplos de iones poliatómicos.

Es importante saber que las propiedades químicas de los iones son muy diferentes de las propiedades químicas de los átomos de los que se derivan dichos iones. La diferencia es como la transformación del doctor Jekyll en el señor Hyde: aunque un átomo dado y su ion pueden ser esencialmente lo mismo (más o menos unos cuantos electrones), el comportamiento del ion es muy diferente del comportamiento del átomo.

Predicción de cargas iónicas

Muchos átomos ganan o pierden electrones con el fin de quedar con el mismo número de electrones que el gas noble más cercano a ellos en la tabla periódica. Los miembros de la familia de los gases nobles son muy poco reactivos químicamente, y forman muy pocos compuestos. Podríamos deducir que esto se debe a que sus arreglos de electrones son muy estables. Elementos cercanos pueden alcanzar estos mismos arreglos estables perdiendo o ganando electrones. Por ejemplo, la pérdida de un electrón de un átomo de sodio lo deja con el mismo número de electrones que el átomo neutro de neón (número atómico 10). De modo similar, cuando el cloro gana un electrón, termina con 18, el mismo número de electrones que el argón (número atómico 18). Hasta el capítulo 18, en donde explicaremos el enlace químico, utilizaremos esta sencilla observación para explicar la formación de iones.

EJERCICIO RESUELTO 2.8 | **Cómo predecir las cargas de los iones**

Prediga la carga esperada para el ion más estable del bario y para el ion más estable del oxígeno.

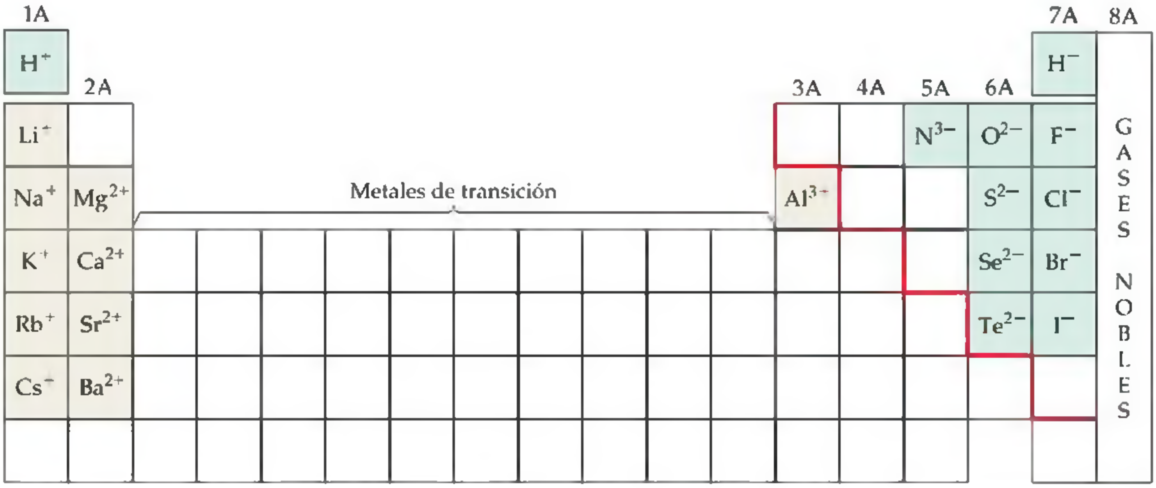
SOLUCIÓN

Asumiremos que estos elementos forman iones que tienen el mismo número de electrones que el átomo del gas noble más cercano a ellos. En la tabla periódica vemos que el bario tiene el número atómico 56. El gas noble más cercano es el xenón, cuyo número atómico es 54. El bario puede alcanzar un arreglo estable de 54 electrones si pierde dos de sus electrones y forma el catión Ba^{2+}.

El oxígeno tiene el número atómico 8. El gas noble más cercano es el neón, cuyo número atómico es 10. El oxígeno puede alcanzar este arreglo electrónico estable si gana dos electrones y, por lo tanto, forma el anión O^{2-}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga la carga esperada para el ion más estable del **(a)** aluminio y **(b)** flúor.
Respuestas: **(a)** 3+; **(b)** 1−.



▲ **Figura 2.22 Cargas de algunos iones comunes.** Observe que la línea escalonada que separa a los metales de los no metales también separa a los cationes de los aniones. El hidrógeno forma tanto iones 1+ como 1−.

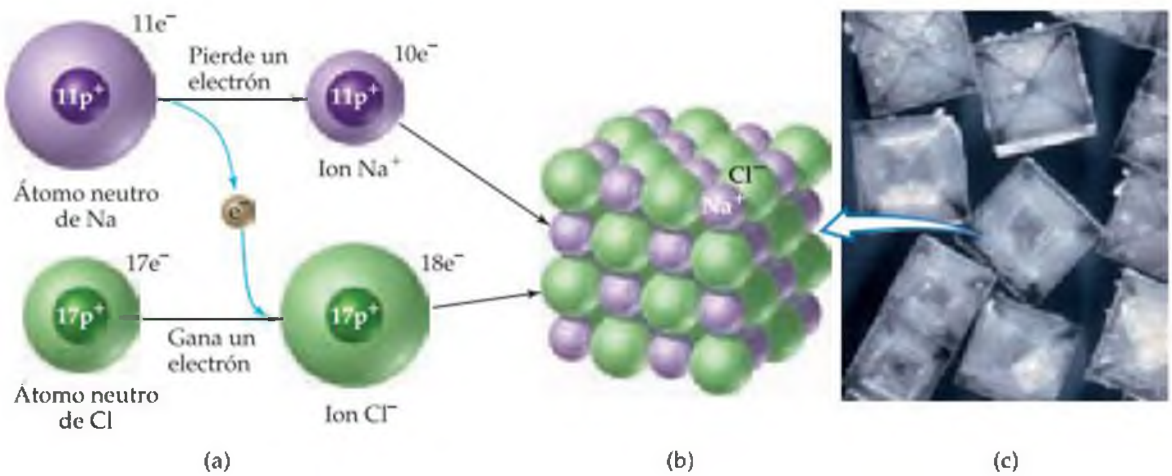
La tabla periódica es muy útil para recordar las cargas de los iones, en especial las de aquellos elementos que se encuentran del lado izquierdo y del lado derecho de la tabla. Como muestra la figura 2.22▲, las cargas de estos iones se relacionan de manera sencilla con sus posiciones en la tabla. Por ejemplo, del lado izquierdo de la tabla los elementos del grupo 1A (los metales alcalinos) forman iones 1+, y los elementos del grupo 2A (metales alcalinotérreos) forman iones 2+. Del otro lado de la tabla, los elementos del grupo 7A (los halógenos) forman iones 1−, y los elementos del grupo 6A forman iones 2−. Como veremos más adelante, muchos de los otros grupos no se apegan a estas reglas tan sencillas.

Compuestos iónicos

Una buena proporción de toda la actividad química involucra la transferencia de electrones de una sustancia a otra. Como acabamos de ver, los iones se forman cuando uno o más electrones se transfieren de un átomo neutro a otro. La figura 2.23▼ muestra que cuando el sodio elemental reacciona con cloro elemental, un electrón se transfiere del átomo neutro de sodio hacia un átomo neutro de cloro, y se produce un ion Na^+ y un ion Cl^-. Debido a que las partículas con carga opuesta se atraen, los iones Na^+ y Cl^- se unen para formar el compuesto cloruro de sodio (NaCl). El cloruro de sodio, al que conocemos más comúnmente como sal de mesa, es un ejemplo de un **compuesto iónico**; es decir, un compuesto que contiene iones tanto con carga positiva como con carga negativa.

Con frecuencia, a partir de la composición de un compuesto, podemos saber si es iónico (consiste en iones) o molecular (consiste en moléculas). En general, los cationes son iones metálicos, mientras que los aniones son iones no metálicos. Como consecuencia, *los compuestos iónicos generalmente son combinaciones de metales*

▼ **Figura 2.23 Formación de un compuesto iónico.** (a) La transferencia de un electrón de un átomo neutro de Na hacia un átomo neutro de Cl da lugar a la formación de un ion Na^+ y de un ion Cl^-. (b) Disposición de estos iones para formar cloruro de sodio sólido (NaCl). (c) Muestra de cristales de cloruro de sodio.



y no metales, como en el NaCl. En contraste, *los compuestos moleculares en general sólo están formados por no metales*, como en el H_2O.

EJEMPLO RESUELTO 2.9 | **Cómo identificar compuestos iónicos y moleculares**

¿Cuáles de los siguientes compuestos esperaría que fueran iónicos: N_2O, Na_2O, $CaCl_2$, SF_4?

SOLUCIÓN

Podríamos predecir que tanto el Na_2O como el $CaCl_2$ son compuestos iónicos, ya que están formados por un metal combinado con un no metal. De los otros dos compuestos, formados completamente por no metales, diríamos (sin equivocación) que son compuestos moleculares.

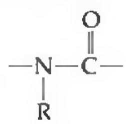
EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuáles de los siguientes compuestos son moleculares: CBr_4, FeS, P_4O_6, PbF_2?
Respuesta: CBr_4 y P_4O_6.

Los iones de los compuestos iónicos se acomodan en estructuras tridimensionales. El arreglo de los iones Na^+ y Cl^- en el NaCl aparece en la figura 2.23. Debido a que no hay una molécula discreta de NaCl, podemos escribir sólo una fórmula empírica para esta sustancia. De hecho, sólo es posible escribir las fórmulas empíricas para la mayoría de los compuestos iónicos.

La química y la vida ELEMENTOS NECESARIOS PARA LOS ORGANISMOS VIVOS

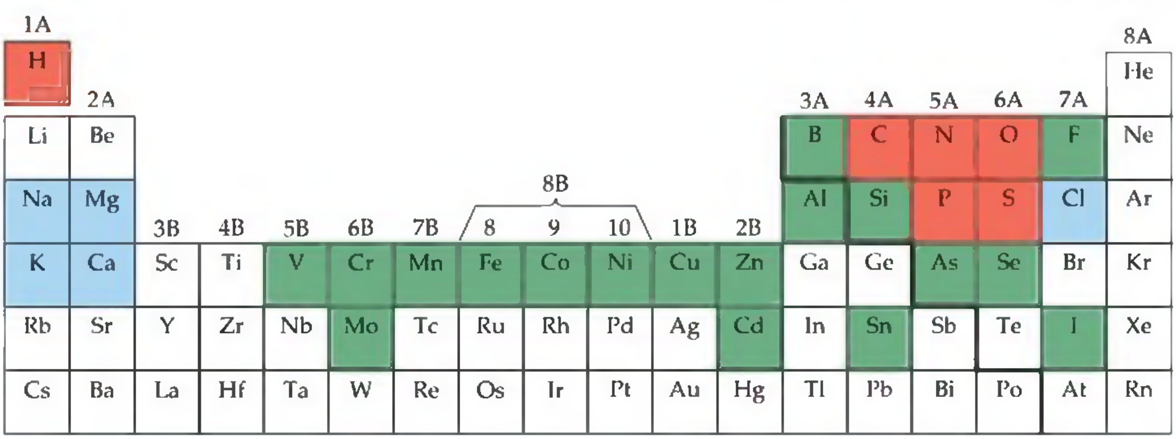
La figura 2.24 ▼ muestra los elementos que son esenciales para la vida. Más del 97% de la masa de la mayor parte de los organismos comprende sólo seis elementos: oxígeno, carbono, hidrógeno, nitrógeno, fósforo y azufre. El agua (H_2O) es el compuesto más común en los organismos vivos, y constituye al menos el 70% de la masa de la mayor parte de las células. El carbono es el elemento que más prevalece (en masa) en los componentes sólidos de las células. Los átomos de carbono se encuentran en una inmensa variedad de moléculas orgánicas, en las que los átomos de carbono están unidos a otros átomos de carbono o a átomos de otros elementos, principalmente de H, O, N, P y S. Por ejemplo, todas las proteínas contienen el siguiente conjunto de átomos, el cual se presenta en forma repetida dentro de las moléculas:



R puede ser un átomo de H o una combinación de átomos, tal como CH_3.

Además, se han encontrado 23 elementos más en diversos organismos vivos. Cinco son iones que son necesarios para todos los organismos: Ca^{2+}, Cl^-, Mg^{2+}, K^+ y Na^+. Por ejemplo, los iones calcio son necesarios para la formación de huesos y para la transmisión de señales del sistema nervioso, como las que controlan la contracción de los músculos cardiacos y que hacen latir al corazón. Muchos otros elementos son necesarios sólo en cantidades muy pequeñas, por lo que se conocen como elementos *traza*. Por ejemplo, se necesitan cantidades mínimas de cobre en la dieta humana para ayudar en la síntesis de hemoglobina.

▼ **Figura 2.24 Elementos biológicamente esenciales.** Los elementos que son esenciales para la vida se indican con colores. El rojo indica los seis elementos más abundantes en los sistemas vivos (hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre). El azul indica los siguientes cinco elementos más abundantes. El verde indica los elementos que se necesitan sólo en cantidades muy pequeñas.



Estrategias en química RECONOCIMIENTO DE PATRONES

Alguien dijo alguna vez que beber de la fuente del conocimiento en un curso de química es como beber de una toma de agua para incendios. Es verdad que en ocasiones el ritmo puede parecer vertiginoso, pero lo más importante es que nos podemos ahogar en los hechos si no reconocemos los patrones generales. El valor de reconocer patrones y aprender reglas y generalizaciones es que éstos evitan que aprendamos (o intentemos memorizar) muchos hechos individuales. Los patrones, reglas y generalizaciones vinculan las ideas principales para que no nos perdamos en los detalles.

A muchos estudiantes se les dificulta la química debido a que no perciben cómo se relacionan los temas entre sí, y cómo se vinculan las ideas. Por lo tanto, tratan cada idea y problema como algo único, en lugar de como un ejemplo o la aplicación de una regla, procedimiento o relación general. Es posible evitar este error si recordamos lo siguiente: comience a percibir la estructura del tema en estudio. Preste atención a las tendencias y reglas dadas para resumir una gran cantidad de información. Por ejemplo, observe cómo la estructura atómica nos ayuda a comprender la existencia de los isótopos (como vimos en la tabla 2.2) y cómo la tabla periódica nos ayuda a recordar las cargas de los iones (como vimos en la figura 2.22). Podría sorprenderse si observa patrones que aún no se le han mencionado explícitamente. Tal vez incluso ha notado ciertas tendencias en las fórmulas químicas. Si recorremos la tabla periódica a partir del elemento 11 (Na), vemos que los elementos que forman compuestos con el F tienen las siguientes composiciones: NaF, MgF_2 y AlF_3. ¿Continúa esta tendencia? ¿Existen SiF_4, PF_5 y SF_6? En realidad sí existen. Si ha notado tendencias como éstas a partir de sólo alguna información que ha visto hasta ahora, está en ventaja y ya está preparado para algunos temas que abordaremos en capítulos posteriores.

Podemos escribir con facilidad la fórmula empírica de un compuesto iónico si conocemos las cargas de los iones que forman el compuesto. Los compuestos químicos siempre son eléctricamente neutros. Como consecuencia, los iones de un compuesto iónico siempre se presentan en una relación tal que la carga total positiva es igual a la carga total negativa. Por lo tanto, hay un Na^+ por un Cl^- (lo que da NaCl), uno de Ba^{2+} por dos Cl^- (lo que da $BaCl_2$), y así sucesivamente.

Cuando considere estos y otros ejemplos, observará que si las cargas del catión y del anión son iguales, el subíndice de cada ion será 1. Si las cargas no son iguales, la carga de un ion (sin su signo) será el subíndice del otro ion. Por ejemplo, el compuesto iónico formado por Mg (que forma iones Mg^{2+}) y N (que forma iones N^{3-}) es Mg_3N_2:

$$Mg^{2+} \quad N^{3-} \longrightarrow Mg_3N_2$$

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué no escribimos la fórmula del compuesto formado por Ca^{2+} y O^{2-} como Ca_2O_2?

EJERCICIO RESUELTO 2.10 | Cómo utilizar la carga iónica para escribir fórmulas empíricas de compuestos iónicos

¿Cuáles son las fórmulas empíricas de los compuestos formados por **(a)** iones Al^{3+} y Cl^-, **(b)** iones Al^{3+} y O^{2-}, **(c)** iones Mg^{2+} y NO^{3-}?

SOLUCIÓN

(a) Se necesitan tres iones Cl^- para equilibrar la carga de un ion Al^{3+}. Por lo tanto, la fórmula es $AlCl_3$.

(b) Se requieren dos iones Al^{3+} para equilibrar la carga de tres iones O^{2-} (es decir, la carga total positiva es 6+ y la carga total negativa es 6−). Por lo tanto, la fórmula es Al_2O_3.

(c) Se necesitan dos iones NO^{3-} para equilibrar la carga de un Mg^{2+}. Por lo tanto, la fórmula es $Mg(NO_3)_2$. En este caso la fórmula del ion poliatómico completo NO^{3-} debe encerrarse entre paréntesis para que sea claro que el subíndice 2 aplica a todos los átomos de ese ion.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las fórmulas empíricas de los compuestos formados por los siguientes iones: **(a)** Na^+ y $PO_4{}^{3-}$, **(b)** Zn^{2+} y $SO_4{}^{2-}$, **(c)** Fe^{3+} y $CO_3{}^{2-}$.

Respuestas: **(a)** Na_3PO_4, **(b)** $ZnSO_4$, **(c)** $Fe_2(CO_3)_3$.

2.8 NOMENCLATURA DE COMPUESTOS INORGÁNICOS

Para obtener información acerca de una sustancia en particular, es necesario que conozca su fórmula y su nombre químicos. Los nombres y fórmulas de compuestos son parte del vocabulario fundamental de la química. El sistema utilizado para nombrar sustancias se conoce como **nomenclatura química**, por las palabras latinas *nomen* (nombre) y *calare* (llamar).

Actualmente existen más de 19 millones de sustancias químicas conocidas. Nombrarlas todas sería una tarea extremadamente complicada si cada una tuviera un nombre especial, independiente de los otros. Muchas sustancias importantes que se conocen desde hace mucho tiempo, como el agua (H_2O) y el amoniaco (NH_3), tienen nombres individuales y tradicionales (también conocidos como nombres "comunes"). Sin embargo, para la mayor parte de las sustancias nos apoyamos en un conjunto sistemático de reglas que nos llevan a un nombre único e informativo para cada sustancia, un nombre basado en la composición de la sustancia.

Las reglas de la nomenclatura química se basan en la división de las sustancias en categorías. La división principal es entre los compuestos orgánicos y los inorgánicos. Los *compuestos orgánicos* contienen carbono, generalmente combinado con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno o azufre. Todos los demás son *compuestos inorgánicos*. Los primeros químicos asociaron los compuestos orgánicos con las plantas y animales, y asociaron a los compuestos inorgánicos con la parte no viva de nuestro mundo. Aunque esta distinción entre materia viva y no viva ya no es pertinente, la clasificación entre compuestos orgánicos e inorgánicos sigue siendo útil. En esta sección consideraremos las reglas básicas para nombrar a los compuestos inorgánicos, y en la sección 2.9 presentaremos los nombres de algunos compuestos orgánicos sencillos. Entre los compuestos inorgánicos consideraremos tres categorías: compuestos iónicos, compuestos moleculares y ácidos.

Nombres y fórmulas de compuestos iónicos

Recuerde que en la sección 2.7 vimos que los compuestos iónicos generalmente consisten en iones metálicos combinados con iones no metálicos. Los metales forman los iones positivos y los no metales los iones negativos. Analicemos la nomenclatura de los iones positivos y luego los de los negativos. Después veremos cómo nombrar a los iones unidos para identificar el compuesto iónico completo.

1. Iones positivos (cationes)

(a) *Los cationes que se forman a partir de átomos metálicos tienen el mismo nombre que el metal:*

Na^+ ion sodio Zn^{2+} ion zinc Al^{3+} ion aluminio

Los iones que se forman a partir de un solo átomo se conocen como iones monoatómicos.

(b) *Si un metal puede formar cationes con diferente carga, la carga positiva se indica con un número romano entre paréntesis, después del nombre del metal:*

Fe^{2+} ion hierro(II) Cu^+ ion cobre(I)
Fe^{3+} ion hierro(III) Cu^{2+} ion cobre(II)

Los iones del mismo elemento que tienen cargas distintas presentan propiedades diferentes, como colores diferentes (Figura 2.25▸).

La mayor parte de los metales que pueden formar más de un catión son *metales de transición*, elementos que están en el bloque medio, del grupo 3B al grupo 2B de la tabla periódica. Las cargas de estos iones se indican con números romanos. Los metales que sólo forman un catión son los del grupo 1A (Na^+, K^+ y Rb^+), los del grupo 2A (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}), así como el Al3+ (Grupo 3A), y dos iones de metales de transición: Ag^+ (Grupo 1B) y Zn^{2+} (Grupo 2B). Las cargas no se expresan explícitamente cuando se nombra a estos iones. Sin embargo, si no está seguro de si un metal forma más de un catión, utilice un número romano para indicar la carga. Nunca es incorrecto hacerlo, aunque a veces puede ser innecesario.

Un método más antiguo que aún se utiliza mucho para diferenciar dos iones de un metal con cargas diferentes es aplicar la terminación *–oso* o *–ico.*

▲ Figura 2.25 **Iones del mismo elemento con cargas diferentes presentan propiedades distintas.** Los compuestos que contienen iones del mismo elemento, pero con carga diferente, pueden ser muy distintos en apariencia y propiedades. Las dos sustancias que se muestran aquí son compuestos complejos de hierro que también contienen iones K^+ y CN^-. La sustancia de la izquierda es ferrocianuro de potasio, la cual contiene Fe(II) unido a iones CN^-. La sustancia de la derecha es ferricianuro de potasio, la cual contiene Fe(III) unido a iones CN^-. Ambas sustancias se utilizan bastante en los procesos de impresión y teñido.

Estas terminaciones representan los iones con menor y mayor carga, respectivamente, y se añaden a la raíz del nombre del elemento en latín:

Fe^{2+} ion ferroso Cu^{+} ion cuproso
Fe^{3+} ion férrico Cu^{2+} ion cúprico

Aunque aquí utilizaremos sólo de vez en cuando estos nombres antiguos, puede encontrarlos en cualquier otra parte.

(c) *Los cationes que se forman a partir de átomos no metálicos tienen nombres que terminan en* –io:

NH_4^+ ion amonio H_3O^+ ion hidronio

Estos dos iones son los únicos de este tipo que encontraremos frecuentemente en el libro. Ambos son *poliatómicos*. Casi todos los cationes son iones metálicos monoatómicos.

Los nombres y fórmulas de algunos cationes comunes aparecen en la tabla 2.4 ▼; también están incluidos en la tabla de iones comunes que se encuentra en la parte interior de la contraportada del libro. Los iones que aparecen del lado izquierdo de la tabla 2.4 son los iones monoatómicos que no tienen cargas variables. Aquellos que aparecen del lado derecho son cationes poliatómicos o cationes con cargas variables. El ion Hg_2^{2+} no es común, ya que este ion metálico no es monoatómico; se conoce como ion mercurio(I) debido a que se trata de dos iones Hg^+ unidos. Los cationes que encontrará con mayor frecuencia aparecen en negritas; primero deberá aprenderse éstos.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué el CrO se nombra utilizando un número romano, óxido de cromo(II), mientras que el CaO se nombra sin un número romano, óxido de calcio?

2. Iones negativos (aniones)

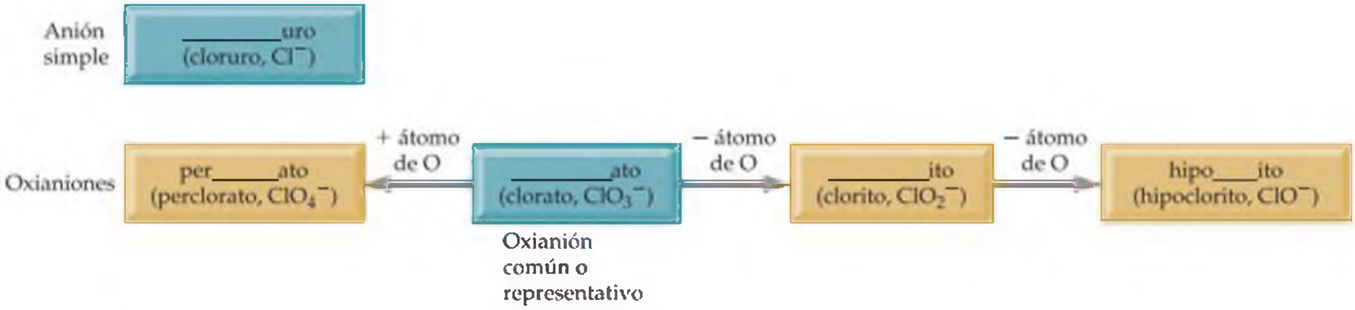
(a) *Los nombres de aniones monoatómicos, así como algunos aniones poliatómicos sencillos, se forman reemplazando la terminación del nombre del elemento por* –uro:

H^- ion hidruro CN^- ion cianuro N^{3-} ion nitruro

TABLA 2.4 ■ Cationes comunes*

Carga	Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
1+	H^+	**Ion hidrógeno**	NH_4^+	**Ion amonio**
	Li^+	Ion litio	Cu^+	Ion cobre(I) o ion cuproso
	Na^+	**Ion sodio**		
	K^+	**Ion potasio**		
	Cs^+	Ion cesio		
	Ag^+	**Ion plata**		
2+	Mg^{2+}	**Ion magnesio**	Co^{2+}	Ion cobalto(II) o ion cobaltoso
	Ca^{2+}	**Ion calcio**	Cu^{2+}	**Ion cobre(II)** o ion cúprico
	Sr^{2+}	Ion estroncio	Fe^{2+}	**Ion hierro(II)** o ion ferroso
	Ba^{2+}	Ion bario	Mn^{2+}	Ion manganeso(II) o ion manganoso
	Zn^{2+}	**Ion zinc**	Hg_2^{2+}	Ion mercurio(I) o ion mercuroso
	Cd^{2+}	Ion cadmio	Hg^{2+}	**Ion mercurio(II)** o ion mercúrico
			Ni^{2+}	Ion níquel(II) o ion niqueloso
			Pb^{2+}	**Ion plomo(II)** o ion plumboso
			Sn^{2+}	Ion estaño(II) o ion estanoso
3+	Al^{3+}	**Ion aluminio**	Cr^{3+}	Ion cromo(III) o ion crómico
			Fe^{3+}	**Ion hierro(III)** o ion férrico

*Los iones más comunes aparecen en negritas.



▲ **Figura 2.26 Resumen del procedimiento para nombrar aniones.** La raíz del nombre va en el espacio en blanco (como "clor", en el caso del cloro).

Los aniones monoatómicos formados con oxígeno, así como algunos aniones poliatómicos sencillos, tienen la terminación *–ido*:

O^{2-} ion óxido $\quad$ O_2^{2-} ion peróxido $\quad$ OH^- ion hidróxido

(b) *Los aniones poliatómicos que contienen oxígeno tienen nombres que terminan en* –ato *o* –ito. Estos aniones se conocen como **oxianiones**. La terminación *–ato* se utiliza para los oxianiones más comunes de un elemento. La terminación *–ito* se utiliza para oxianiones que tienen la misma carga pero un átomo menos de O:

NO_3^- ion nitrato $\quad$ SO_4^{2-} ion sulfato

NO_2^- ion nitrito $\quad$ SO_3^{2-} ion sulfito

Los prefijos se utilizan cuando la serie de oxianiones de un elemento llega a cuatro miembros, como sucede con los halógenos. El prefijo *per–* indica un átomo más de O que el oxianión que termina en *–ato*; el prefijo *hipo–* indica un átomo menos de oxígeno que el oxianión que termina en *–ito*:

ClO_4^- ion perclorato (un átomo de O más que el clorato)

ClO_3^- **ion clorato**

ClO_2^- ion clorito (un átomo de O menos que el clorato)

ClO^- ion hipoclorito (un átomo de O menos que el clorito)

Estas reglas aparecen resumidas en la figura 2.26 ▲.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué información se obtiene de las terminaciones *–uro*, *–ato* e *–ito* en el nombre de un anión?

A los estudiantes generalmente se les dificulta recordar el número de átomos de oxígeno en los diversos oxianiones, así como las cargas de estos iones. La figura 2.27 ▼ presenta los oxianiones de C, N, P, S y Cl que contienen el número máximo de átomos de O. El patrón periódico que se ve en estas fórmulas puede ayudarle a recordarlos. Observe que el C y el N, los cuales se encuentran en el segundo periodo de la tabla periódica, sólo tienen tres átomos de O cada uno, mientras que el P, el S y el Cl, los cuales se encuentran en el tercer periodo, tienen cuatro átomos de O cada uno. Si comenzamos con la parte inferior derecha de la figura, es decir con el cloro (Cl), vemos que las cargas se incrementan de derecha a izquierda, de 1− para el Cl (ClO_4^-) a 3− para el P (PO_4^{3-}). En el segundo periodo, las cargas también se incrementan de derecha a izquierda, de 1− para el N (NO_3^-) a 2− para el C (CO_3^{2-}). Cada uno de los aniones que aparecen en la figura 2.27 tiene un nombre que termina con *–ato*. El ion ClO_4^- también tiene un prefijo *per–*. Si se sabe las

	4A	5A	6A	7A
2	CO_3^{2-} Ion carbonato	NO_3^- Ion nitrato		
3		PO_4^{3-} Ion fosfato	SO_4^{2-} Ion sulfato	ClO_4^- Ion perclorato

◀ **Figura 2.27 Oxianiones comunes.** La composición y las cargas de oxianiones comunes están relacionadas con su posición en la tabla periódica.

reglas que aparecen resumidas en la figura 2.26, y los nombres y fórmulas de los cinco oxianiones de la figura 2.27, podrá deducir los nombres para los demás oxianiones de estos elementos.

PIÉNSELO UN POCO

Prediga las fórmulas para el ion borato y el ion silicato, suponiendo que contienen un solo átomo de B y de Si, respectivamente, y siga las tendencias mostradas por la figura 2.27 ▲.

EJERCICIO RESUELTO 2.11 | **Cómo determinar la fórmula de un oxianión a partir de su nombre**

De acuerdo con la fórmula del ion sulfato, prediga la fórmula para **(a)** el ion selenato, y **(b)** el ion selenito (el azufre y el selenio son miembros del grupo 6A y forman oxianiones análogos).

SOLUCIÓN

(a) El ion sulfato es SO_4^{2-}. Por lo tanto, el ion análogo selenato es SeO_4^{2-}.
(b) La terminación *–ito* indica un oxianión con la misma carga, pero con un átomo de O menos que el oxianión correspondiente a la terminación *–ato*. Entonces, la fórmula para el ion selenito es SeO_3^{2-}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La fórmula para el ion bromato es análoga a la del ion clorato. Escriba la fórmula para los iones hipobromito y perbromato.
Respuesta: BrO^- y BrO_4^-.

(c) *Los aniones que se obtienen añadiendo* H^+ *a un oxianión se nombran agregando la palabra* hidrógeno *o* dihidrógeno *como un prefijo, según corresponda:*

CO_3^{2-}	ion carbonato	PO_4^{3-}	ion fosfato
HCO_3^-	ion hidrógeno carbonato	$H_2PO_4^-$	ion dihidrógeno fosfato

Observe que cada H^+ reduce en 1 la carga negativa del anión original. Un método más antiguo para nombrar algunos de estos iones es el de utilizar el prefijo *bi–*. Entonces, el ion HCO_3^- comúnmente se conoce como ion bicarbonato, y el HSO_4^- algunas veces es llamado ion bisulfato. [Otra forma de nombrar estos iones es con la palabra "ácido"; en este caso, al ion hidrógeno carbonato (HCO_3^-) se le puede llamar ion carbonato ácido. (Nota de la traductora)].

Los nombres y fórmulas de aniones comunes aparecen en la tabla 2.5 ▼, y en la parte interior de la contraportada de este libro. Los más comunes de estos iones se muestran en negritas. Primero debe aprender los nombres y fórmulas de estos aniones. Las fórmulas de los iones cuyos nombres terminan en *–ito* pueden derivarse de los que terminan en *–ato*, eliminando un átomo de O. Observe la posición de los iones monoatómicos en la tabla periódica. Aquellos del grupo 7A siempre tienen una carga de 1– (F^-, Cl^-, Br^- y I^-), y los del grupo 6A tienen una carga de 2– (O^{2-} y S^{2-}).

TABLA 2.1 ▪ Aniones comunes*

Carga	Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
1–	H^-	Ion hidruro	CH_3COO_2 (o $C_2H_3O_2^-$)	**Ion acetato**
	F^-	**Ion fluoruro**	ClO_3^-	Ion clorato
	Cl^-	**Ion cloruro**	ClO_4^-	**Ion perclorato**
	Br^-	**Ion bromuro**	NO_3^-	**Ion nitrato**
	I^-	**Ion yoduro**	MnO_4^-	Ion permanganato
	CN^-	Ion cianuro		
	OH^-	**Ion hidróxido**		
2–	O^{2-}	**Ion óxido**	CO_3^{2-}	**Ion carbonato**
	O_2^{2-}	Ion peróxido	CrO_4^{2-}	Ion cromato
	S^{2-}	**Ion sulfuro**	$Cr_2O_7^{2-}$	Ion dicromato
			SO_4^{2-}	**Ion sulfato**
3–	N^{3-}	Ion nitruro	PO_4^{3-}	**Ion fosfato**

* Los iones más comunes aparecen en negritas.

3. Compuestos iónicos

(a) *Cuando conocemos la fórmula y queremos derivar el nombre, escribimos primero el nombre del anión (−) y después el del catión (+), unidos por la conjunción "de":*

$CaCl_2$	cloruro de calcio
$Al(NO_3)_3$	nitrato de aluminio
$Cu(ClO_4)_2$	perclorato de cobre(II) (o perclorato cúprico)

(b) *Cuando conocemos el nombre del compuesto y deseamos derivar su fórmula, escribimos primero el símbolo del catión (+) y luego el símbolo del anión (−), si se trata de un anión monoatómico; es necesario utilizar paréntesis con el subíndice adecuado cuando se trata de aniones poliatómicos:*

KI	yoduro de potasio
NaOH	hidróxido de sodio
$Ca(NO_3)_2$	nitrato de calcio

En las fórmulas químicas para el nitrato de aluminio, perclorato de cobre(II) y nitrato de calcio se utilizan los paréntesis con el subíndice adecuado, ya que los compuestos contienen dos o más iones poliatómicos.

EJERCICIO RESUELTO 2.12 | Cómo determinar los nombres de compuestos iónicos a partir de sus fórmulas

Escriba el nombre de los siguientes compuestos: **(a)** K_2SO_4, **(b)** $Ba(OH)_2$, **(c)** $FeCl_3$.

SOLUCIÓN

Cada compuesto es iónico y se nombra utilizando las pautas que acabamos de explicar. Al nombrar compuestos iónicos, es importante reconocer los iones poliatómicos y determinar la carga de los cationes que tienen carga variable.

(a) El catión en este compuesto es K^+, y el anión es SO_4^{2-} (si pensó que el compuesto contenía iones S^{2-} y O^{2-}, se equivocó al reconocer el ion sulfato poliatómico). Si juntamos los nombres de los iones, tenemos el nombre del compuesto, sulfato de potasio.
(b) En este caso, el compuesto está formado por iones Ba^{2+} y OH^-. Ba^{2+} es el ion bario y el OH^- es el ion hidróxido. Por lo tanto, el compuesto se llama hidróxido de bario.
(c) Aquí es necesario determinar la carga del Fe en este compuesto, ya que el átomo de hierro puede formar más de un catión. Debido a que el compuesto contiene tres iones Cl^-, el catión debe ser Fe^{3+}, que corresponde al ion hierro(III), o férrico. El ion Cl^- es el ion cloruro. Por lo tanto, el compuesto es cloruro de hierro(III) o cloruro férrico.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba el nombre de los siguientes compuestos: **(a)** NH_4Br, **(b)** Cr_2O_3, **(c)** $Co(NO_3)_2$.
Respuestas: **(a)** bromuro de amonio, **(b)** óxido de cromo(III), **(c)** nitrato de cobalto(II).

EJERCICIO RESUELTO 2.13 | Cómo determinar las fórmulas de compuestos iónicos a partir de sus nombres

Escriba las fórmulas químicas de los siguientes compuestos: **(a)** sulfuro de potasio, **(b)** hidrógeno carbonato de calcio, **(c)** perclorato de níquel(II).

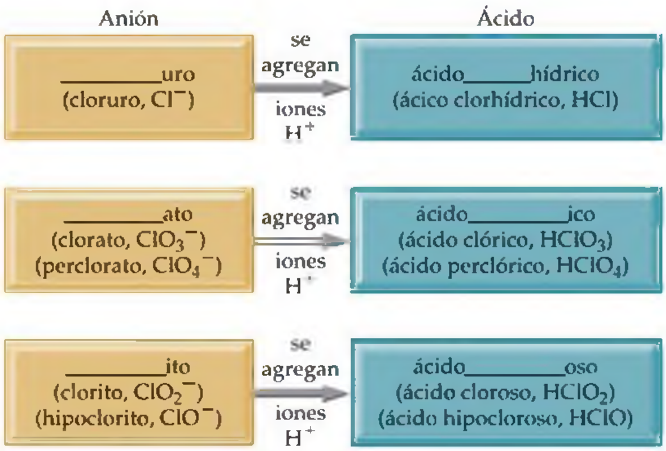
SOLUCIÓN

Para derivar la fórmula química de un compuesto iónico a partir de su nombre, es necesario conocer las cargas de los iones para determinar los subíndices.

(a) El ion potasio es K^+ y el ion sulfuro es S^{2-}. Debido a que los compuestos iónicos son eléctricamente neutros, se necesitan dos iones K^+ para equilibrar la carga de un ion S^{2-}, lo que da la fórmula empírica del compuesto, K_2S.
(b) El ion calcio es Ca^{2+}. El ion carbonato es CO_3^{2-}, por lo que el ion hidrógeno carbonato es HCO_3^-. Se necesitan dos iones HCO_3^- para equilibrar la carga positiva del Ca^{2+}, lo que da $Ca(HCO_3)_2$.
(c) El ion níquel(II) es Ni^{2+}. El ion perclorato es ClO_4^-. Se necesitan dos iones ClO_4^- para equilibrar la carga de un ion Ni^{2+}, lo que da $Ni(ClO_4)_2$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula química de (a) sulfato de magnesio, (b) sulfuro de plata, (c) nitrato de plomo(II).
Respuestas: **(a)** $MgSO_4$, **(b)** Ag_2S, **(c)** $Pb(NO_3)_2$.



▶ **Figura 2.28 Relación entre aniones y ácidos.** Resumen de la forma en que se relacionan los nombres de aniones y los nombres de ácidos. Los prefijos *per–* e *hipo–* se mantienen al pasar del anión al ácido.

Nombres y fórmulas de ácidos

Los ácidos son una clase importante de compuestos que contienen hidrógeno, y se nombran de manera especial. Para los objetivos actuales, diremos que un *ácido* es una sustancia cuyas moléculas producen iones hidrógeno (H^+) cuando se disuelven en agua. Cuando encontremos la fórmula química de un ácido en esta etapa del curso, la escribiremos con el H como primer elemento, como en HCl y H_2SO_4.

Un ácido está formado por un anión unido a suficientes iones H^+ para neutralizar, o balancear, la carga del anión. Así, el ion SO_4^{2-} requiere dos iones H^+ para formar el H_2SO_4. El nombre de un ácido se relaciona con el nombre de su anión, como muestra la figura 2.28 ▲.

1. *Los ácidos que contienen aniones cuyos nombres terminan en* –uro, *se nombran escribiendo la palabra ácido, seguida por el nombre del anión, pero en lugar de utilizar la terminación* –uro, *se cambia por la terminación* –hídrico, *como en los siguientes ejemplos:*

Anión	Ácido correspondiente
Cl^- (cloruro)	HCl (ácido clorhídrico)
S^{2-} (sulfuro)	H_2S (ácido sulfhídrico)

2. *Los ácidos que contienen aniones cuyos nombres terminan en* –ato *o* –ito, *se nombran escribiendo la palabra ácido más el nombre del anión, pero se cambian las terminaciones* –ato *por* –ico *e* –ito *por* –oso. Los prefijos en el nombre del anión permanecen en el nombre del ácido. Ilustraremos esta regla con los oxiácidos del cloro:

Anión	Ácido correspondiente
ClO_4^- (perclorato)	$HClO_4$ (ácido perclórico)
ClO_3^- (clorato)	$HClO_3$ (ácido clórico)
ClO_2^- (clorito)	$HClO_2$ (ácido cloroso)
ClO^- (hipoclorito)	HClO (ácido hipocloroso)

EJERCICIO RESUELTO 2.14 | **Cómo relacionar los nombres con las fórmulas de los ácidos**

Escriba el nombre de los siguientes ácidos: **(a)** HCN, **(b)** HNO_3, **(c)** H_2SO_4, **(d)** H_2SO_3.

SOLUCIÓN

(a) El anión del que se deriva este ácido es CN^-, el ion cianuro. Debido a que este ion tiene la terminación *–uro*, al ácido se le da la terminación *–hídrico*: ácido cianhídrico; sólo a las disoluciones acuosas del HCN las llamamos ácido cianhídrico, ya que el compuesto puro, que es un gas bajo condiciones normales, se llama cianuro de hidrógeno. Tanto el ácido cianhídrico como el cianuro de hidrógeno son *extremadamente* tóxicos.

(b) Debido a que el NO_3^- es el ion nitrato, al HNO_3 se le llama ácido nítrico (la terminación *–ato* del anión se reemplaza por la terminación *–ico* en el nombre del ácido).
(c) Ya que el SO_4^{2-} es el ion sulfato, al H_2SO_4 se le llama ácido sulfúrico.
(d) Como el SO_3^{2-} es el ion sulfito, al H_2SO_3 le llamamos ácido sulfuroso (la terminación *–ito* del anión se sustituye por la terminación *–oso* en el ácido).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las fórmulas químicas del **(a)** ácido bromhídrico, **(b)** ácido carbónico.
Respuestas: **(a)** HBr, **(b)** H_2CO_3.

Nombres y fórmulas de compuestos moleculares binarios

Los procedimientos utilizados para nombrar compuestos moleculares binarios (de dos elementos) son similares a los que se emplean para nombrar compuestos iónicos:

1. *Por lo general, se escribe primero el nombre del elemento que se encuentra más hacia la izquierda en la tabla periódica.* Se presenta una excepción a esta regla en el caso de compuestos que contienen oxígeno. El oxígeno siempre se escribe al final, excepto cuando se combina con flúor.
2. *Si en la tabla periódica ambos elementos se encuentran en el mismo grupo, primero se escribe el que tiene mayor número atómico.*
3. *Al nombre del segundo elemento se le asigna la terminación* –uro. *Se utiliza la preposición "de" entre los dos elementos. Si este segundo elemento es el oxígeno, no lleva la terminación* –uro, *sino que lleva las palabras óxido de y luego el nombre del primer elemento.*
4. *Los prefijos griegos (Tabla 2.6 ▸) se utilizan para indicar el número de átomos de cada elemento.* El prefijo *mono–* jamás se utiliza con el primer elemento. Cuando el prefijo termina en *a* u *o*, y el nombre del segundo elemento comienza con una vocal (como en *óxido*), se omite el prefijo *a* u *o*.

Los siguientes ejemplos ilustran estas reglas:

Cl_2O	monóxido de dicloro	NF_3	trifluoruro de nitrógeno
N_2O_4	tetróxido de dinitrógeno	P_4S_{10}	decasulfuro de tetrafósforo

Es importante destacar que no es posible predecir las fórmulas de la mayoría de las sustancias moleculares de la misma forma en que se predicen las fórmulas de los compuestos iónicos. Por esta razón, nombramos a los compuestos moleculares utilizando prefijos que indican explícitamente su composición. Sin embargo, los compuestos moleculares que contienen hidrógeno más otro elemento, representan una importante excepción. Estos compuestos pueden tratarse como si fueran sustancias neutras que contienen iones H^+ y aniones. Así, puede predecir que la sustancia llamada cloruro de hidrógeno tiene la fórmula HCl, la cual contiene un H^+ para balancear la carga de un Cl^- (el nombre cloruro de hidrógeno sólo se utiliza para el compuesto puro; las disoluciones acuosas de HCl se conocen como ácido clorhídrico). De forma similar, la fórmula para el sulfuro de hidrógeno es H_2S, porque se necesitan dos H^+ para equilibrar la carga de S_2^-.

TABLA 2.6 ■ Prefijos utilizados para nombrar compuestos binarios formados entre no metales

Prefijo	Significado
Mono–	1
Di–	2
Tri–	3
Tetra–	4
Penta–	5
Hexa–	6
Hepta–	7
Octa–	8
Nona–	9
Deca–	10

EJERCICIO RESUELTO 2.15 | Cómo relacionar los nombres y las fórmulas de compuestos moleculares binarios

Escriba el nombre de los siguientes compuestos: **(a)** SO_2, **(b)** PCl_5, **(c)** N_2O_3.

SOLUCIÓN

Los compuestos están totalmente formados por no metales, por lo que son moleculares y no iónicos. Si utilizamos los prefijos de la tabla 2.6, tenemos **(a)** dióxido de azufre, **(b)** pentacloruro de fósforo, **(c)** trióxido de dinitrógeno.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

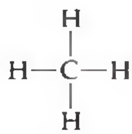
Escriba la fórmula química de **(a)** tetrabromuro de silicio, **(b)** dicloruro de diazufre.
Respuestas: **(a)** $SiBr_4$, **(b)** S_2Cl_2.

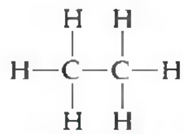
2.9 ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS SIMPLES

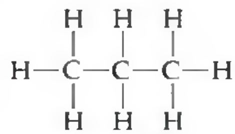
El estudio de los compuestos del carbono se conoce como **química orgánica** y, como mencionamos anteriormente, los compuestos que contienen carbono e hidrógeno, frecuentemente en combinación con oxígeno, nitrógeno u otros elementos, se conocen como *compuestos orgánicos*. En el capítulo 25 estudiaremos con más detalle los compuestos orgánicos y la química orgánica. A lo largo de este libro verá diferentes compuestos orgánicos, muchos de los cuales tienen aplicaciones prácticas o son importantes para la química de sistemas biológicos. Aquí presentamos una breve introducción de algunos de los compuestos orgánicos más sencillos para darle una idea de las fórmulas y nombres de estas moléculas.

Alcanos

Los compuestos que sólo contienen carbono e hidrógeno se conocen como **hidrocarburos**. En la estructura más sencilla de los hidrocarburos, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos. Estos compuestos son los **alcanos**. Los tres alcanos más sencillos, que contienen uno, dos o tres átomos de carbono, respectivamente, son el metano (CH_4), el etano (C_2H_6) y el propano (C_3H_8). Las fórmulas estructurales de estos tres alcanos son las siguientes:


Metano


Etano

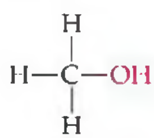

Propano

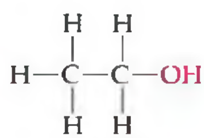
Podemos hacer alcanos más largos añadiendo átomos de carbono al "esqueleto" de la molécula.

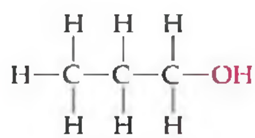
Aunque los hidrocarburos son compuestos moleculares binarios, no se nombran como los compuestos inorgánicos binarios (Sección 2.8). En cambio, cada alcano tiene un nombre que termina en *-ano*. El alcano con cuatro átomos de carbono se llama butano. Para alcanos con cinco o más átomos de carbono, los nombres se derivan de los prefijos como los de la tabla 2.6. Por ejemplo, un alcano con ocho átomos de carbono se conoce como *octano* (C_8H_{18}), donde el prefijo *octa-* se combina con la terminación *-ano* para un alcano. La gasolina consiste principalmente en octanos, como veremos en el capítulo 25.

Algunos derivados de los alcanos

Se obtienen otras clases de compuestos orgánicos cuando los átomos de hidrógeno de los alcanos se remplazan por *grupos funcionales*, que son grupos específicos de átomos. Por ejemplo, un **alcohol** se obtiene reemplazando un átomo de H de un alcano por un grupo —OH. El nombre del alcohol se deriva del alcano añadiendo la terminación *-ol*:

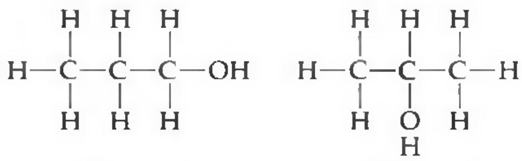

Metanol


Etanol


1-Propanol

Los alcoholes tienen propiedades muy distintas de las de los alcanos de los que se obtienen dichos alcoholes. Por ejemplo, el metano, etano y propano son gases incoloros bajo condiciones normales, mientras que el metanol, etanol y propanol son líquidos incoloros. En el capítulo 11 explicaremos las razones de estas diferencias en las propiedades.

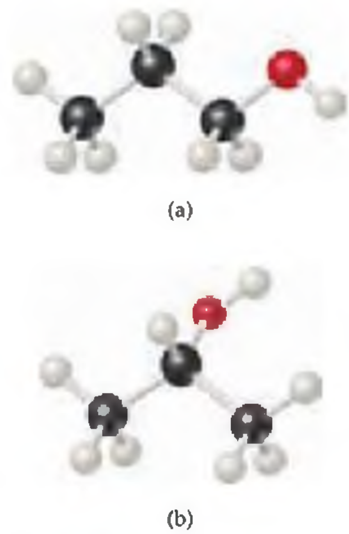
El prefijo "1" en el nombre 1-propanol indica que el reemplazo del H por OH ocurrió en uno de los átomos de carbono de los "extremos", y no en el átomo de carbono de "en medio". Se obtiene un compuesto diferente, conocido como 2-propanol (también llamado alcohol isopropílico), si el grupo funcional OH se une al átomo de carbono de en medio:



1-Propanol 2-Propanol

Los modelos de esferas y barras para estas dos moléculas aparecen en la figura 2.29 ▶.

Buena parte de la riqueza de la química orgánica se debe a que los compuestos orgánicos pueden formar largas cadenas de enlaces carbono-carbono. La serie de alcanos que comienza con metano, etano y propano, y la serie de alcoholes que comienza con metanol, etanol y propanol pueden, en principio, extenderse tanto como se desee. Las propiedades de los alcanos y los alcoholes cambian a medida que las cadenas crecen. Los octanos, que son alcanos con ocho átomos de carbono, son líquidos en condiciones normales. Si la serie de alcanos se amplía a decenas de miles de átomos de carbono, obtenemos el *polietileno*, una sustancia sólida que se utiliza para fabricar miles de productos plásticos, tales como bolsas plásticas, recipientes para comida y equipo de laboratorio.



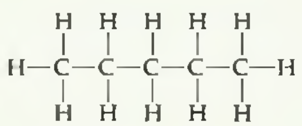
▲ **Figura 2.29 Las dos formas del propanol (C_3H_7OH).** (a) 1-propanol, en el que el grupo OH se une a uno de los átomos de carbono de los extremos, y (b) 2-propanol, en el que el grupo OH se une al átomo de carbono de en medio.

EJERCICIO RESUELTO 2.16 | Cómo escribir fórmulas estructurales y moleculares de los hidrocarburos

Considere al alcano conocido como *pentano*. **(a)** Suponga que los átomos de carbono están en línea recta y escriba una fórmula estructural para el pentano. **(b)** ¿Cuál es la fórmula molecular del pentano?

SOLUCIÓN

(a) Los alcanos sólo contienen carbono e hidrógeno, y cada átomo de carbono se une a otros cuatro átomos. Debido a que el nombre pentano contiene el prefijo *penta-* (Tabla 2.6), podemos asumir que el pentano contiene cinco átomos de carbono unidos en cadena. Si después unimos suficientes átomos de hidrógeno para lograr cuatro enlaces en cada átomo de carbono, obtenemos la siguiente fórmula estructural:



Esta forma de pentano con frecuencia se conoce como *n*-pentano, donde la *n* significa "normal", porque los cinco átomos de carbono se encuentran en una línea en la fórmula estructural.

(b) Una vez que escribimos la fórmula estructural, podemos determinar la fórmula molecular contando los átomos presentes. Por lo tanto, la fórmula del *n*-pentano es C_5H_{12}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El butano es el alcano con cuatro átomos de carbono. **(a)** ¿Cuál es la fórmula molecular del butano? **(b)** ¿Cuál es el nombre y la fórmula molecular de un alcohol derivado del butano?

Respuestas: **(a)** C_4H_{10}, **(b)** butanol, $C_4H_{10}O$ o C_4H_9OH.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Secciones 2.1 y 2.2 Los **átomos** son los bloques de construcción básicos de la materia. Son las unidades más pequeñas de un elemento que pueden combinarse con otros elementos. Los átomos se componen de partículas aún más pequeñas, llamadas **partículas subatómicas**. Algunas de estas partículas subatómicas están cargadas y siguen el comportamiento usual de las partículas cargadas: las partículas con la misma carga se repelen entre sí, mientras que las partículas con cargas distintas se atraen. En estas secciones consideramos algunos de los experimentos importantes que llevaron al descubrimiento y caracterización de las partículas subatómicas. Los experimentos de Thomson sobre el comportamiento de los **rayos catódicos** en campos magnéticos y eléctricos llevaron al descubrimiento del electrón, y permitieron medir la relación carga-masa. El experimento de la gota de aceite de Millikan determinó la carga del electrón. El descubrimiento de Becquerel de la **radiactividad**, es decir, la emisión espontánea de radiación mediante átomos, proporcionó más evidencia de que el átomo tiene una subestructura. Los estudios de Rutherford de cómo delgadas laminillas de metal dispersan partículas α mostraron que el átomo tiene un **núcleo** denso y con carga positiva.

Sección 2.3 Los átomos tienen un núcleo que contiene **protones** y **neutrones**; los **electrones** se mueven en el espacio que rodea al núcleo. La magnitud de la carga del electrón, 1.602×10^{-19} C, se conoce como **carga electrónica**. Las cargas de las partículas generalmente se representan como múltiplos de esta carga; un electrón tiene una carga $1-$, y un protón tiene una carga $1+$. Las masas de los átomos se expresan en términos de **unidades de masa atómica** (1 uma $=$ 1.66054×10^{-24} g). Las dimensiones de los átomos se expresan en unidades de **angstroms** ($1\ \text{Å} = 10^{-10}$ m).

Los elementos pueden clasificarse según su **número atómico**, el número de protones en el núcleo de un átomo. Todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo número atómico. El **número de masa** de un átomo es la suma del número de protones y el número de neutrones. Los átomos del mismo elemento que difieren en el número de masa se conocen como **isótopos**.

Sección 2.4 La escala de masa atómica se define asignando una masa de exactamente 12 uma a un átomo de ^{12}C. El **peso atómico** (masa atómica promedio) de un elemento puede calcularse a partir de las abundancias relativas y las masas de los isótopos de ese elemento. El **espectrómetro de masas** proporciona el medio más directo y exacto de medir experimentalmente los pesos atómicos (y moleculares).

Sección 2.5 La **tabla periódica** es un arreglo de los elementos en orden creciente de su número atómico. Los elementos que presentan propiedades similares se colocan en columnas verticales. Los elementos de una columna se conocen como un **grupo** periódico. Los elementos de una fila horizontal se conocen como un **periodo**. Los **elementos metálicos (metales)**, que comprenden la mayoría de los elementos, dominan el lado izquierdo y el medio de la tabla; los **elementos no metálicos (no metales)** se ubican en el lado superior derecho. Muchos de los elementos que están junto a la línea que separa a los metales de los no metales son **metaloides**.

Sección 2.6 Los átomos pueden combinarse para formar **moléculas**. Los compuestos formados por moléculas (**compuestos moleculares**) generalmente contienen sólo elementos no metálicos. Una molécula que contiene dos átomos es una **molécula diatómica**. La composición de una sustancia está dada por su **fórmula química**. Una sustancia molecular puede representarse con su **fórmula empírica**, la cual proporciona los números relativos de átomos de cada tipo. Sin embargo, en general se representa con su **fórmula molecular**, la cual proporciona el número real de cada tipo de átomo en la molécula. Las **fórmulas estructurales** muestran el orden en que se unen los átomos de una molécula. Los modelos de esferas y barras y los modelos compactos se utilizan con frecuencia para representar moléculas.

Sección 2.7 Los átomos pueden ganar o perder electrones para formar partículas cargadas llamadas **iones**. Los metales tienden a perder electrones y se vuelven iones con carga positiva (**cationes**). Los no metales tienden a ganar electrones y forman iones con carga negativa (**aniones**). Debido a que los **compuestos iónicos** son eléctricamente neutros, y contienen tanto cationes como aniones, generalmente contienen tanto elementos metálicos como no metálicos. Los átomos que están unidos, como en una molécula, pero tienen una carga neta se conocen como **iones poliatómicos**. Las fórmulas químicas utilizadas para los compuestos iónicos son fórmulas empíricas, las cuales pueden escribirse con facilidad si conocemos las cargas de los iones. La carga total positiva de los cationes de un compuesto iónico es igual a la carga total negativa de los aniones.

Sección 2.8 Al conjunto de reglas para nombrar compuestos químicos se le conoce como **nomenclatura química**. En esta sección estudiamos las reglas sistemáticas para nombrar tres clases de sustancias inorgánicas: compuestos iónicos, ácidos y compuestos moleculares binarios. Al nombrar un compuesto iónico, el anión se escribe primero y después el catión. Los cationes formados por átomos metálicos tienen el mismo nombre del metal. Si el metal puede formar cationes con cargas distintas, la carga se proporciona mediante números romanos, dentro de paréntesis. Los aniones monoatómicos tienen nombres que terminan en *-uro*. Los aniones poliatómicos que contienen oxígeno y otro elemento (**oxianiones**) tienen nombres que terminan en *-ato* o *-ito*.

Sección 2.9 La **química orgánica** es el estudio de compuestos que contienen carbono. La clase más sencilla de moléculas orgánicas es la de **hidrocarburos**, los cuales contienen sólo carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos en los que cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos se conocen como **alcanos**. Los alcanos tienen nombres que terminan en *-ano*, tal como el metano y el etano. Otros compuestos orgánicos se forman cuando un átomo de H de un hidrocarburo es reemplazado con un grupo funcional. Por

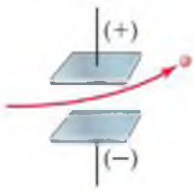
ejemplo, un **alcohol** es un compuesto en el que un átomo de H de un hidrocarburo se reemplaza por un grupo funcional OH. Los alcoholes tienen nombres que terminan en *–ol*, tal como metanol y etanol.

HABILIDADES CLAVE

- Describir los postulados básicos de la teoría atómica de Dalton.
- Describir los experimentos clave que originaron el descubrimiento de los electrones y del modelo nuclear del átomo.
- Describir la estructura del átomo en términos de protones, neutrones y electrones.
- Describir la carga eléctrica y la masa relativa de protones, neutrones y electrones.
- Utilizar los símbolos químicos con el número atómico y el número de masa para expresar la composición subatómica de los isótopos.
- Comprender los pesos atómicos y la forma de relacionarlos con la masa de átomos individuales y con su abundancia natural.
- Describir la manera en la que están organizados los elementos en la tabla periódica mediante el número atómico y mediante las similitudes en el comportamiento químico, dando lugar a los periodos y a los grupos.
- Describir las ubicaciones de los metales y los no metales en la tabla periódica.
- Distinguir entre sustancias moleculares y sustancias iónicas en términos de su composición.
- Distinguir entre fórmulas empíricas y fórmulas moleculares.
- Describir la forma en que se utilizan las fórmulas moleculares y las fórmulas estructurales para representar las composiciones moleculares.
- Explicar la manera en que se forman los iones por la pérdida o ganancia de electrones, y utilizar la tabla periódica para predecir las cargas de los iones.
- Escribir las fórmulas empíricas de los compuestos iónicos, dadas sus cargas.
- Escribir el nombre de un compuesto iónico dada su fórmula química, o escribir la fórmula química dado su nombre.
- Nombrar o escribir las fórmulas químicas para compuestos inorgánicos binarios y para los ácidos.
- Identificar compuestos orgánicos y nombrar alcanos sencillos y alcoholes.

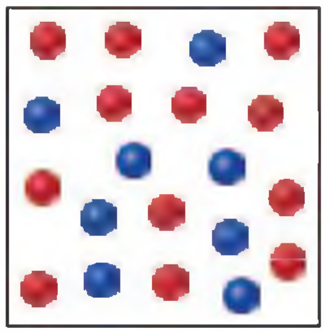
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

2.1 Una partícula cargada se mueve entre dos placas cargadas eléctricamente, como aparece a continuación:

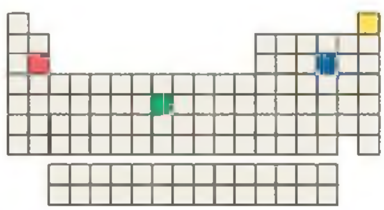


(a) ¿Por qué se desvía la trayectoria de la partícula cargada? **(b)** ¿Cuál es el signo de la carga eléctrica de la partícula? **(c)** Al incrementarse la carga de las placas, ¿se espera que la desviación se incremente, disminuya o se mantenga igual? **(d)** Si se aumenta la masa de la partícula y se mantiene la misma velocidad, ¿cómo se esperaría que fuera la magnitud de la desviación, que se incremente, disminuya o se mantenga igual? [Sección 2.2]

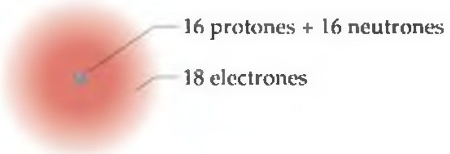
2.2 El siguiente diagrama es una representación de 20 átomos de un elemento ficticio, al cual llamaremos nevadio (Nv). Las esferas rojas son ^{293}Nv, y las esferas azules son ^{295}Nv. **(a)** Si asumimos que esta muestra es estadísticamente representativa del elemento, calcule el porcentaje de abundancia de cada elemento. **(b)** Si la masa de ^{293}Nv es 293.15 uma y la de ^{295}Nv es 295.15 uma, ¿cuál es el peso atómico del Nv? [Sección 2.4]



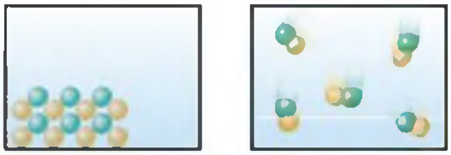
2.3 Cuatro de las casillas de la siguiente tabla periódica están coloreadas. ¿Cuáles de éstos son metales y cuáles son no metales? ¿Cuál es un metal alcalinotérreo? ¿Cuál de ellos es un gas noble? [Sección 2.5]



2.4 ¿Qué representa el siguiente dibujo, un átomo neutro o un ion? Escriba su símbolo químico completo incluyendo el número de masa, el número atómico y la carga neta (si la tiene). [Secciones 2.3 y 2.7]

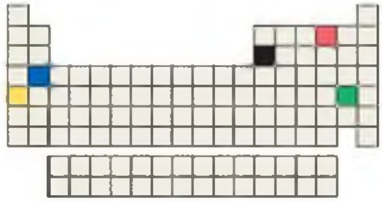


2.5 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa de mejor manera un compuesto iónico, y cuál representa uno molecular? Explique su respuesta. [Secciones 2.6 y 2.7]

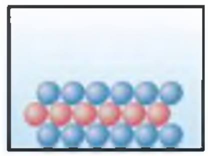


2.6 Escriba la fórmula química para el siguiente compuesto. ¿Es un compuesto iónico o molecular? Escriba el nombre del compuesto. [Secciones 2.6 y 2.8]

2.7 Cinco de las casillas en la siguiente tabla periódica están coloreadas. Prediga la carga en el ion asociado con cada uno de los elementos. [Sección 2.7]



2.8 El siguiente diagrama representa un compuesto iónico en el que las esferas rojas representan cationes y las esferas azules representan aniones. ¿Cuál de las siguientes fórmulas es consistente con el dibujo: KBr, K_2SO_4, $Ca(NO_3)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$? Escriba el nombre del compuesto. [Sección 2.7 y 2.8]



EJERCICIOS

Teoría atómica y el descubrimiento de la estructura atómica

2.9 ¿Cómo explica la teoría atómica de Dalton el hecho de que cuando descomponemos 1.000 g de agua en sus elementos, obtenemos 0.111 g de hidrógeno y 0.889 g de oxígeno, independientemente de la fuente de la que proviene el agua?

2.10 El sulfuro de hidrógeno está formado por dos elementos: hidrógeno y azufre. En un experimento, descomponemos por completo 6.500 g de sulfuro de hidrógeno en sus elementos. **(a)** Si obtenemos 0.384 g de hidrógeno en este experimento, ¿cuántos gramos de azufre se deben obtener? **(b)** ¿Cuál es la ley fundamental que demuestra este experimento? **(c)** ¿Cómo explicamos esta ley mediante la teoría atómica de Dalton?

2.11 Un químico descubre que 30.82 g de nitrógeno reaccionarán con 17.60 g, 35.20 g, 70.40 g o 88.00 g de oxígeno para formar cuatro compuestos diferentes. **(a)** Calcule la masa de oxígeno por gramo de nitrógeno en cada compuesto. **(b)** ¿De qué manera los resultados del inciso (a) fundamentan la teoría atómica de Dalton?

2.12 En una serie de experimentos, un químico preparó tres compuestos diferentes que contienen solamente yodo y flúor, y determinó la masa de cada elemento en los compuestos:

Compuesto	Masa del yodo (g)	Masa del flúor (g)
1	4.75	3.56
2	7.64	3.43
3	9.41	9.86

(a) Calcule la masa de flúor por gramo de yodo en cada compuesto. **(b)** ¿De qué manera los resultados del inciso (a) fundamentan la teoría atómica?

2.13 Haga un resumen de la evidencia utilizada por J. J. Thomson para argumentar que los rayos catódicos constan de partículas de carga negativa.

2.14 Una partícula desconocida se mueve entre dos placas cargadas eléctricamente, como muestra la figura 2.8. Su ruta es desviada en la dirección opuesta por una partícula de

magnitud más pequeña que la de una partícula beta. ¿Qué puede concluir con respecto a la carga y a la masa de esta partícula desconocida?

2.15 **(a)** La figura 2.5 muestra el aparato utilizado en el experimento de Millikan de la gota de aceite con la placa cargada positivamente sobre la placa cargada negativamente. ¿Cuál cree que sería el efecto sobre la velocidad de las gotas de aceite que desciendan si invertimos la carga de las placas (la placa negativa sobre la positiva)? **(b)** En esta original serie de experimentos, Millikan midió la carga en 58 gotas de aceite separadas. ¿Cómo supone que eligió tantas gotas antes de lograr sus conclusiones finales?

2.16 Millikan determinó la carga del electrón estudiando las cargas estáticas de las gotas de aceite que caen en un campo eléctrico. Un estudiante llevó a cabo este experimento utilizando varias gotas de aceite para sus mediciones y calculó la carga de las gotas. Y obtuvo los siguientes datos:

Gota	Carga calculada (C)
A	1.60×10^{-19}
B	3.15×10^{-19}
C	4.81×10^{-19}
D	6.31×10^{-19}

(a) ¿Cuál es la importancia del hecho de que las gotas portaran cargas diferentes? **(b)** ¿A qué conclusión puede llegar el estudiante a partir de estos datos, con respecto a la carga del electrón? **(c)** ¿Qué valor (y con cuántas cifras significativas) debería reportar para la carga electrónica?

La visión moderna de la estructura atómica; pesos atómicos

2.17 El radio de un átomo de criptón (Kr) es de alrededor de 1.9 Å. **(a)** Exprese esta distancia en nanómetros (nm) y en picómetros (pm). **(b)** ¿Cuántos átomos de criptón se tienen que alinear para ocupar una longitud de 1.0 mm? **(c)** Si asumimos que el átomo tiene la forma de una esfera, cuál es el volumen en cm^3 de un solo átomo de Kr?

2.18 Un átomo de estaño (Sn) tiene un diámetro de alrededor de 2.8×10^{-8} cm. **(a)** ¿Cuál es el radio de un átomo de estaño en angstroms (Å) y en metros (m)? **(b)** ¿Cuántos átomos de Sn tendríamos que alinear para ocupar una distancia de 6.0 μm? **(c)** Si asumimos que un átomo de estaño tiene forma esférica, ¿cuál sería el volumen en m^3 de un solo átomo?

2.19 Responda a las siguientes peguntas sin consultar la tabla 2.1: **(a)** ¿Cuáles son las principales partículas subatómicas que forman un átomo? **(b)** ¿Cuál es la carga relativa (en múltiplos de la carga electrónica) de cada una de las partículas? **(c)** ¿Cuál de las partículas es la de mayor cantidad de masa? **(d)** ¿Cuál es la de menor masa?

2.20 Determine si cada una de las siguientes afirmaciones es falsa o verdadera. Si es falsa, corríjala para hacerla verdadera: **(a)** el núcleo tiene la mayor cantidad de masa y además representa la mayor parte de volumen del átomo; **(b)** cada átomo de un elemento dado tiene el mismo número de protones; **(c)** el número de electrones en un átomo es igual al número de neutrones en él; **(d)** los protones en el núcleo de un átomo de helio están unidos mediante una fuerza llamada fuerza nuclear fuerte.

2.21 **(a)** Defina el número atómico y el número de masa. **(b)** ¿Cuál de éstos puede variar sin modificar la identidad del elemento?

2.22 **(a)** ¿Cuál de los dos siguientes son isótopos del mismo elemento: ${}^{31}_{16}X$, ${}^{31}_{15}X$, ${}^{32}_{16}X$? **(b)** ¿Cuál es la identidad del elemento cuyos isótopos ha seleccionado?

2.23 ¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en los siguientes átomos: **(a)** ${}^{40}Ar$, **(b)** ${}^{65}Zn$, **(c)** ${}^{70}Ga$, **(d)** ${}^{80}Br$, **(e)** ${}^{184}W$, **(f)** ${}^{243}Am$?

2.24 Cada uno de los siguientes isótopos se emplea en medicina. Indique el número de protones y neutrones en cada isótopo **(a)** fósforo-32, **(b)** cromo-51, **(c)** cobalto-60, **(d)** tecnecio-99, **(e)** yodo-131, **(f)** talio-201.

2.25 Complete los espacios en la siguiente tabla, asuma que cada columna representa un átomo neutro:

Símbolo	${}^{52}Cr$				
Protones		25			82
Neutrones		30	64		
Electrones			48	86	
No. de masa				222	207

2.26 Complete los espacios de la siguiente tabla, asuma que cada columna representa un átomo neutro:

Símbolo	${}^{65}Zn$				
Protones		44			92
Neutrones		57	49		
Electrones			38	47	
No. de masa				108	235

2.27 Escriba el símbolo correcto, tanto su superíndice como su subíndice, para cada uno de los siguientes. Si es necesario, utilice la lista de elementos dentro de la portada: **(a)** el isótopo del platino que contiene 118 neutrones, **(b)** el isótopo del criptón con número de masa 84, **(c)** el isótopo de arsénico

con número de masa 75, **(d)** el isótopo de magnesio que tiene el mismo número de protones y de neutrones.

2.28 Una de las formas mediante las cuales se puede comprender la evolución de la Tierra como planeta es mediante la medición de la cantidad de ciertos isótopos en las rocas. Una cantidad medida recientemente es la relación de ^{129}Xe a ^{130}Xe en algunos minerales. ¿De qué manera estos dos isótopos difieren entre sí? ¿En cuáles aspectos son iguales?

2.29 **(a)** ¿Cuál es el isótopo utilizado como estándar para establecer la escala de la masa atómica? **(b)** El peso atómico del boro se informó como 10.81, sin embargo ningún átomo de boro tiene una masa igual a 10.81 uma. Explique.

2.30 **(a)** ¿Cuál es la masa en uma de un átomo de carbono-12? **(b)** ¿Por qué el peso atómico del carbono se informó con un valor de 12.011 en la tabla de elementos y en la tabla periódica que se encuentra en la parte interior de la portada de este libro?

2.31 Sólo dos isótopos de cobre se presentan de manera natural, ^{63}Cu (masa atómica = 62.9296 uma; abundancia 69.17%) y ^{65}Cu (masa atómica = 64.9278 uma; abundancia 30.83%). Calcule el peso atómico (masa atómica promedio) del cobre.

2.32 El rubidio tiene dos isótopos que se presentan de manera natural, rubidio-85 (masa atómica = 84.9118 uma; abundancia = 72.15%) y rubidio-87 (masa atómica = 86.9092 uma; abundancia = 27.85%). Calcule el peso atómico del rubidio.

2.33 **(a)** ¿De qué manera fundamental se relaciona la espectrometría de masas con los experimentos de rayos catódicos de Thomson (Figura 2.4)? **(b)** ¿Qué significan los rótulos de los ejes de un espectro de masa? **(c)** Para medir el espectro de masa de un átomo, éste primero debe perder uno o más electrones. ¿Por qué razón?

2.34 **(a)** Uno de los componentes del espectrómetro de masas de la figura 2.13 es un imán. ¿Cuál es el propósito del imán? **(b)** El peso atómico del Cl es 35.5 uma. Sin embargo, el espectro de masa del Cl (Figura 2.14) no muestra el pico de dicha masa. Explique. **(c)** Un espectro de masa de átomos de fósforo (P) muestra solamente un pico en la masa de 31. ¿Qué puede concluir a partir de esta observación?

2.35 El magnesio tiene los siguientes isótopos que se presentan de manera natural con la siguiente abundancia:

Isótopo	Abundancia	Masa atómica (uma)
^{24}Mg	78.99%	23.98504
^{25}Mg	10.00%	24.98584
^{26}Mg	11.01%	25.98259

(a) ¿Cuál es la masa atómica promedio del Mg? **(b)** Trace el espectro de masa del Mg.

2.36 La espectrometría de masas se aplica con mayor frecuencia en moléculas más que en átomos. En el capítulo 3 veremos que el *peso molecular* de una molécula es la suma de los pesos atómicos de los átomos en la molécula. El espectro de masa del H_2 se toma bajo condiciones que previenen la descomposición en átomos de H. Los dos isótopos de hidrógeno que se presentan en la naturaleza son ^{1}H (masa atómica = 1.00783 uma; abundancia 99.9885%) y ^{2}H (masa atómica = 2.01410 uma; abundancia 0.0115%). **(a)** ¿Cuántos picos tendrá el espectro de masa? **(b)** Indique las masas atómicas relativas de cada uno de estos picos. **(c)** ¿Cuál de estos picos será el más grande, y cuál será el más pequeño?

La tabla periódica; moléculas y iones

2.37 Para cada uno de los siguientes elementos, escriba su símbolo químico, localícelo en la tabla periódica e indique si es un metal, metaloide o no metal; **(a)** cromo, **(b)** helio, **(c)** fósforo, **(d)** zinc, **(e)** magnesio, **(f)** bromo, **(g)** arsénico.

2.38 Localice cada uno de los siguientes elementos en la tabla periódica; indique si es un metal, metaloide o no metal; y escriba el nombre del elemento: **(a)** Ca, **(b)** Ti, **(c)** Ga, **(d)** Th, **(e)** Pt, **(f)** Se, **(g)** Kr.

2.39 Para cada uno de los siguientes elementos, escriba su símbolo químico, determine el nombre del grupo al cual pertenece (Tabla 2.3), e indique si es un metal, metaloide o no metal: **(a)** potasio, **(b)** yodo, **(c)** magnesio, **(d)** argón, **(e)** azufre.

2.40 Los elementos del grupo 4A muestran un cambio interesante en las propiedades al recorrerlos de arriba hacia abajo. Escriba el nombre y el símbolo químico de cada elemento del grupo, e indique si es un no metal, metaloide o metal.

2.41 ¿Qué podemos indicar respecto a un compuesto cuando sabemos la fórmula empírica? ¿Qué información adicional obtenemos mediante la fórmula molecular?, ¿y mediante la fórmula estructural? Explique cada caso.

2.42 Dos compuestos tiene la misma fórmula empírica. Una de las sustancias es un gas, la otra es un líquido viscoso. ¿Cómo es posible que dos sustancias con la misma fórmula empírica tengan propiedades marcadamente diferentes?

2.43 Escriba la fórmula empírica que corresponde a cada una de las siguientes fórmulas moleculares: **(a)** Al_2Br_6, **(b)** C_8H_{10}, **(c)** $C_4H_8O_2$, **(d)** P_4O_{10}, **(e)** $C_6H_4Cl_2$, **(f)** $B_3N_3H_6$.

2.44 Determine las fórmulas moleculares y empíricas de las sustancias siguientes: **(a)** El disolvente orgánico *benceno*, el cual tiene seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno; **(b)** el compuesto *tetracloruro de silicio*, el cual tiene un átomo de silicio y cuatro átomos de cloro, y se emplea para fabricar chips de computadora; **(c)** la sustancia reactiva *diborano*, el cual tiene dos átomos de boro y seis átomos de hidrógeno; **(d)** el azúcar llamada *glucosa*, la cual tiene seis átomos de carbono, 12 átomos de hidrógeno y seis átomos de oxígeno.

2.45 ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** C_2H_5OH, **(b)** $Ca(CH_3COO)_2$, **(c)** $(NH_4)_3PO_4$?

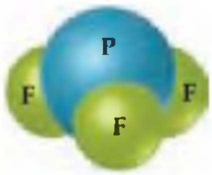
2.46 ¿Cuántos átomos de los indicados están representados en cada fórmula química: **(a)** átomos de carbono en $C_2H_5COOCH_3$, **(b)** átomos de oxígeno en $Ca(ClO_4)_2$, **(c)** átomos de hidrógeno en $(NH_4)_2HPO_4$?

2.47 Escriba las fórmulas moleculares y estructurales para los compuestos representados por los siguientes modelos moleculares:

(a)

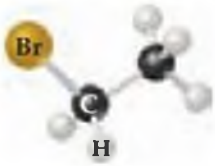
(b)

(c)

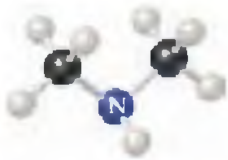


(d)

2.48 Escriba las fórmulas moleculares y estructurales para los compuestos representados por los siguientes modelos:

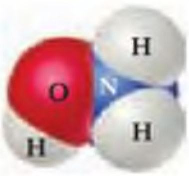


(a)



(b)

(c)



(d)

2.49 Complete los espacios de la siguiente tabla:

Símbolo	$^{59}Co^{3+}$			
Protones		34	76	80
Neutrones		46	116	120
Electrones		36		78
Carga neta			2+	

2.50 Complete los espacios de la siguiente tabla:

Símbolo	$^{31}P^{3-}$			
Protones		35	49	
Neutrones		45	66	118
Electrones			46	76
Carga neta		1−		3+

2.51 Cada uno de los siguientes elementos es capaz de formar un ion en reacciones químicas. Consulte la tabla periódica y prediga la carga del ion más estable de cada uno: **(a)** Mg, **(b)** Al, **(c)** K, **(d)** S, **(e)** F.

2.52 Utilizando la tabla periódica, prediga las cargas de los iones de los siguientes elementos: **(a)** Ga, **(b)** Sr, **(c)** As, **(d)** Br, **(e)** Se.

2.53 Mediante el uso de la tabla periódica como guía, prediga la forma química y el nombre del compuesto formado por los siguientes elementos: **(a)** Ga y F, **(b)** Li y H, **(c)** Al y I, **(d)** K y S.

2.54 La carga más común asociada con la plata en sus compuestos es 1+. Indique las fórmulas químicas que esperaría para los compuestos formados entre Ag y **(a)** yodo, **(b)** azufre, **(c)** flúor.

2.55 Prediga la fórmula química del compuesto iónico formado por **(a)** Ca^{2+} y Br^-, **(b)** K^+ y CO_3^{2-}, **(c)** Al^{3+} y CH_3COO^-, **(d)** NH_4^+ y SO_4^{2-}, **(e)** Mg^{2+} y PO_4^{3-}.

2.56 Prediga las fórmulas químicas de los compuestos formados por los siguientes pares de iones: **(a)** Cu^{2+} y Br^-, **(b)** Fe^{3+} y O^{2-}, **(c)** Hg_2^{2+} y CO_3^{2-}, **(d)** Ca^{2+} y AsO_4^{3-}, **(e)** NH_4^+ y CO_3^{2-}.

2.57 Escriba la fórmula y complete la tabla para los compuestos iónicos formados por cada par de cationes y de aniones, como se puede apreciar en el primer par.

Ion	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Fe^{3+}
Cl^-	KCl			
OH^-				
CO_3^{2-}				
PO_4^{3-}				

2.58 Escriba la fórmula y complete la tabla para los compuestos iónicos formados por cada par de cationes y de aniones, como se puede apreciar en el primer par.

Ion	Na^+	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Al^{3+}
O^{2-}	Na_2O			
NO_3^-				
SO_4^{2-}				
AsO_4^{3-}				

2.59 Prediga para cada uno de los siguientes compuestos si es molecular o iónico: **(a)** B_2H_6, **(b)** CH_3OH, **(c)** $LiNO_3$, **(d)** Sc_2O_3, **(e)** CsBr, **(f)** NOCl, **(g)** NF_3, **(h)** Ag_2SO_4.

2.60 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son iónicos y cuáles son moleculares? **(a)** PF_5, **(b)** NaI, **(c)** SCl_2, **(d)** $Ca(NO_3)_2$, **(e)** $FeCl_3$, **(f)** LaP, **(g)** $CoCO_3$, **(h)** N_2O_4.

Nomenclatura de compuestos inorgánicos; moléculas orgánicas

2.61 Escriba la fórmula química de los siguientes iones: **(a)** ion clorito, **(b)** ion cloruro, **(c)** ion clorato, **(d)** ion perclorato, **(e)** ion hipoclorito.

2.62 El selenio, un elemento nutricional necesario en pequeñas cantidades, forma compuestos análogos al azufre. Escriba el nombre de los siguientes iones: **(a)** SeO_4^{2-}, **(b)** Se^{2-}, **(c)** HSe^-, **(d)** $HSeO_3^-$.

2.63 Escriba los nombres y las cargas del catión y el anión en cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** CaO, **(b)** Na_2SO_4, **(c)** $KClO_4$, **(d)** $Fe(NO_3)_2$, **(e)** $Cr(OH)_3$.

2.64 Escriba los nombres y las cargas del catión y el anión en cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** CuS, **(b)** Ag_2SO_4, **(c)** $Al(ClO_3)_3$, **(d)** $Co(OH)_2$, **(e)** $PbCO_3$.

2.65 Escriba el nombre de los siguientes compuestos iónicos: **(a)** MgO, **(b)** $AlCl_3$, **(c)** Li_3PO_4, **(d)** $Ba(ClO_4)_2$, **(e)** $Cu(NO_3)_2$, **(f)** $Fe(OH)_2$, **(g)** $Ca(C_2H_3O_2)_2$, **(h)** $Cr_2(CO_3)_3$, **(i)** K_2CrO_4, **(j)** $(NH_4)_2SO_4$.

2.66 Escriba el nombre de los siguientes compuestos iónicos: **(a)** K_2O, **(b)** $NaClO_2$, **(c)** $Sr(CN)_2$, **(d)** $Co(OH)_2$, **(e)** $Fe_2(CO_3)_3$, **(f)** $Cr(NO_3)_3$, **(g)** $(NH_4)_2SO_3$, **(h)** NaH_2PO_4, **(i)** $KMnO_4$, **(j)** $Ag_2Cr_2O_7$.

2.67 Escriba las fórmulas químicas de los siguientes compuestos: **(a)** hidróxido de aluminio, **(b)** sulfato de potasio, **(c)** óxido de cobre(I), **(d)** nitrato de zinc, **(e)** bromuro de mercurio(II), **(f)** carbonato de hierro(III), **(g)** hipobromito de sodio.

2.68 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos iónicos: **(a)** fosfato de sodio, **(b)** nitrato de zinc, **(c)** bromato de bario, **(d)** perclorato de hierro(II), **(e)** hidrógeno carbonato de cobalto(II), **(f)** acetato de cromo(III), **(g)** dicromato de potasio.

2.69 Escriba el nombre o la fórmula química, lo que sea apropiado, de cada uno de los siguientes ácidos: **(a)** $HBrO_3$, **(b)** HBr, **(c)** H_3PO_4, **(d)** ácido hipocloroso, **(e)** ácido yódico, **(f)** ácido sulfuroso.

2.70 Escriba el nombre o la fórmula química, según se requiera, de cada uno de los siguientes ácidos: **(a)** ácido bromhídrico, **(b)** ácido sulfhídrico, **(c)** ácido nitroso, **(d)** H_2CO_3, **(e)** $HClO_3$, **(f)** $HC_2H_3O_2$.

2.71 Escriba el nombre o la fórmula química, según se requiera, de cada una de las siguientes sustancias moleculares binarias: **(a)** SF_6, **(b)** IF_5, **(c)** XeO_3, **(d)** tetróxido de dinitrógeno, **(e)** cianuro de hidrógeno, **(f)** hexasulfuro de tetrafósforo.

2.72 Los óxidos de nitrógeno son componentes muy importantes en la contaminación del aire urbano. Escriba el nombre de cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** N_2O, **(b)** NO, **(c)** NO_2, **(d)** N_2O_5, **(e)** N_2O_4.

2.73 Escriba la fórmula química de cada una de las sustancias mencionadas, de acuerdo con la siguiente descripción (utilice el interior de la portada del libro para localizar los símbolos de los elementos que no conozca). **(a)** El carbonato de zinc se puede calentar para formar óxido de zinc y dióxido de carbono. **(b)** Cuando se trata con ácido fluorhídrico, el dióxido de silicio forma tetrafluoruro de silicio y agua. **(c)** El dióxido de azufre reacciona con agua para formar ácido sulfuroso. **(d)** La sustancia trihidruro de fósforo, comúnmente llamada fosfina, es un gas tóxico. **(e)** El ácido perclórico reacciona con cadmio para formar perclorato de cadmio. **(f)** El bromuro de vanadio(III) es un sólido colorido.

2.74 Suponga que encuentra los siguientes enunciados durante su lectura. ¿Cuál es la fórmula de cada una de las sustancia mencionadas? **(a)** El hidrógeno carbonato de sodio se utiliza como desodorante. **(b)** El hipoclorito de calcio se utiliza en algunas disoluciones blanqueadoras. **(c)** El cianuro de hidrógeno es un gas muy venenoso. **(d)** El hidróxido de magnesio se emplea como purgante. **(e)** El fluoruro de estaño(II) se utiliza como aditivo de fluoruro en pastas dentales. **(f)** Cuando el sulfuro de cadmio se trata con ácido sulfúrico, se libera sulfuro de hidrógeno gaseoso.

2.75 **(a)** ¿Qué es un hidrocarburo? **(b)** El butano es el alcano que tiene una cadena de cuatro átomos de carbono. Escriba la fórmula estructural de este compuesto, y determine sus fórmulas molecular y empírica.

2.76 **(a)** ¿Qué terminación se emplea para nombrar a los alcanos? **(b)** El hexano es un alcano cuya fórmula contiene todos los átomos de carbono en una cadena recta. Esquematice la fórmula estructural de este compuesto, y determine sus fórmulas molecular y empírica. (*Sugerencia:* tal vez necesite consultar la tabla 2.6).

2.77 **(a)** ¿Qué es un grupo funcional? **(b)** ¿Qué grupo funcional caracteriza a un alcohol? **(c)** ¿Con referencia al ejercicio 2.75, escriba una fórmula estructural para el 1-butanol, el alcohol derivado del butano, sustituyendo el grupo funcional en uno de los átomos de carbono terminal.

2.78 **(a)** ¿Qué tienen en común el etano y el etanol? **(b)** ¿En qué se diferencia el 1-propanol del propano?

EJERCICIOS ADICIONALES

2.79 ¿Describa una contribución importante a la ciencia hecha por cada uno de los científicos que aparecen a continuación: **(a)** Dalton, **(b)** Thomson, **(c)** Millikan, **(d)** Rutherford.

2.80 ¿Cómo interpretó Rutherford las siguientes observaciones durante el experimento de dispersión de partículas α? **(a)** La mayoría de las partículas α no se desviaron de manera considerable al pasar a través de la laminilla de oro. **(b)** Unas cuantas partículas α se desviaron con ángulos muy grandes. **(c)** ¿Qué diferencias esperaría encontrar si se emplea una laminilla de berilio en lugar de una laminilla de oro en el experimento de la dispersión de partículas α?

2.81 Suponga que un científico repite el experimento de la gota de aceite de Millikan, pero reporta las cargas de las gotas con una unidad inusual (e imaginaria) llamada *warmomb* (wa). Obtiene los siguientes datos para cuatro de las gotas:

Gota	Carga calculada (wa)
A	3.84×10^{-8}
B	4.80×10^{-8}
C	2.88×10^{-8}
D	8.64×10^{-8}

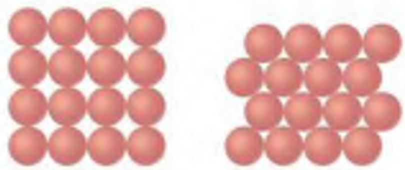
(a) Si todas las gotas tuvieran el mismo tamaño, cuál de ellas caería con mayor lentitud a través del aparato? **(b)** A partir de estos datos, ¿cuál es la mejor opción para la carga del electrón en warmombs? **(c)** Basado en su respuesta en el inciso (b), ¿cuántos electrones existen en cada una de las gotas? **(d)** ¿Cuál es el factor de conversión entre warmombs y coulombs?

2.82 La abundancia natural del ^3He es 0.000137%. **(a)** ¿Cuántos protones, neutrones y electrones existen en un átomo de ^3He? **(b)** De acuerdo con la suma de las masas de sus partículas subatómicas, ¿de cuál esperamos que tenga mayor masa, de un átomo de ^3He o de un átomo de ^3H (al cual llamamos también *tritio*)? **(c)** De acuerdo con su respuesta del inciso (b), ¿cuál tendría que ser la precisión de un espectrómetro de masas que sea capaz de diferenciar entre picos que se deben a $^3He^+$ y $^3H^+$?

2.83 Una partícula α es el núcleo de un átomo de ^4He. **(a)** ¿Cuántos protones y neutrones existen en una partícula α? **(b)** ¿Cuál fuerza mantiene a los protones y a los neutrones juntos en una partícula α? **(c)** ¿Cuál es la carga de una partícula α en unidades de carga electrónica? **(d)** La relación carga-masa de una partícula α es 4.8224×10^4 C/g. Según la carga de la partícula, calcule su masa en gramos y en uma. **(e)** Mediante los datos de la tabla 2.1, compare su respuesta en el inciso (d) con la suma de las masas de las partículas subatómicas individuales. ¿Podría explicar la diferencia en las masas? (si no es así, explicaremos dichas diferencias de masas más adelante en el capítulo 21).

2.84 Un cubo de oro de 1.00 cm por lado tiene una masa de 19.3 g. Un solo átomo de oro tiene una masa de 197.0 uma. **(a)** ¿Cuántos átomos de oro hay en el cubo? **(b)** A partir de la información dada, estime el diámetro en Å de un solo átomo de oro. **(c)** ¿Cuáles fueron las suposiciones que hizo para llegar a la respuesta del inciso (b)?

2.85 El diámetro de un átomo de rubidio es de 4.95 Å. Consideraremos dos formas de colocar los átomos sobre una superficie. En el arreglo A, todos los átomos están alineados uno arriba del otro. Al arreglo B se le llama *arreglo empacado*, debido a que los átomos se colocan en las "depresiones" formadas por la línea previa de átomos:



(a) (b)

(a) De acuerdo con el arreglo A, ¿cuántos átomos de Rb se pueden colocar en una superficie cuadrada de 1.0 cm por lado? **(b)** ¿Cuántos átomos de Rb se podrían colocar en una superficie cuadrada de 1.0 cm por lado, según el arreglo B? **(c)** ¿Cuál es el factor de aumento en el número de átomos en la superficie al pasar al arreglo B desde el arreglo A? Si nos extendemos a tres dimensiones, ¿qué arreglo provocará una mayor densidad para el metal Rb?

2.86 **(a)** Suponiendo las dimensiones del núcleo y del átomo de la figura 2.12, ¿cuál es la fracción del volumen del átomo ocupado por el núcleo? **(b)** Utilizando la masa del protón de la tabla 2.1 y con la suposición de que su diámetro es 1.0×10^{-15} m, calcule la densidad de un protón en g/cm^3.

2.87 Identifique el elemento representado por cada uno de los siguientes símbolos y escriba el número de protones y neutrones en cada uno: **(a)** $^{74}_{33}X$, **(b)** $^{127}_{53}X$, **(c)** $^{152}_{63}X$, **(d)** $^{209}_{83}X$.

2.88 El elemento oxígeno tiene tres isótopos que se encuentran en la naturaleza, con 8, 9 y 10 neutrones en el núcleo, respectivamente. **(a)** ¿Escriba los símbolos químicos completos para estos tres isótopos. **(b)** Describa las similitudes y las diferencias entre los tres tipos de átomos de oxígeno.

2.89 Utilice la ley de Coulomb, $F = kQ_1Q_2/d^2$, para calcular la fuerza eléctrica en un electrón ($Q = -1.6 \times 10^{-19}$ C) ejercida por un protón si las partículas están separadas por una longitud de 0.53×10^{-10} m. La constante k en la ley de Coulomb es de 9.0×10^9 N · m^2/C^2 (la unidad abreviada N es el Newton, la unidad SI para la fuerza).

2.90 El plomo (Pb) cuenta con cuatro isótopos que se presentan de manera natural, cuyas masas atómicas son 203.97302, 205.97444, 206.97587 y 207.97663 uma. La abundancia relativa de estos cuatro isótopos es 1.4, 24.1, 22.1 y 52.4% respectivamente. A partir de estos datos, calcule el peso atómico del plomo.

2.91 El Galio (Ga) cuenta con dos isótopos que se presentan de manera natural, cuyas masas son de 68.926 y 70.925 uma. **(a)** ¿Cuántos protones y neutrones hay en el núcleo de cada isótopo? Escriba el símbolo atómico completo para cada uno, indicando el número y masa atómica. **(b)** La masa atómica promedio del Ga es 69.72 uma. Calcule la abundancia de cada isótopo.

2.92 Partiendo de una referencia confiable como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* o http://www.webelements.com, encuentre la siguiente información acerca del níquel: **(a)** el número de isótopos conocidos, **(b)** las masas atómicas (en umas) y la abundancia natural de los cinco isótopos más abundantes.

2.93 Existen dos tipos de isótopos diferentes para el átomo de bromo. Bajo condiciones normales, este elemento forma moléculas Br_2 (Figura 2.19), y la masa de una molécula de Br_2 es la suma de las masas de los dos átomos en la molécula. El espectro de masa de Br_2 consta de tres picos:

Masa (uma)	Tamaño relativo
157.836	0.2569
159.834	0.4999
161.832	0.2431

(a) ¿Cuál es el origen de cada pico (a cuál isótopo pertenece)? **(b)** ¿Cuál es la masa de cada isótopo? **(c)** Determine la masa molecular promedio de una molécula de Br_2. **(d)** Determine la masa atómica promedio de un átomo de bromo. **(e)** Calcule las abundancias de los dos isótopos.

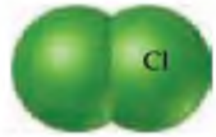
2.94 En la espectrometría de masas es común asumir que la masa de un catión es igual a la del átomo del que proviene. **(a)** Utilizando los datos de la tabla 2.1, determine el número de cifras significativas que tendrían que informarse para que la diferencia entre las masas de ^{1}H y $^{1}H^{+}$ sea significativa. **(b)** ¿Qué porcentaje de la masa de un átomo de ^{1}H representa el electrón?

2.95 De la siguiente lista de elementos: Ar, H, Ga, Al, Ca, Br, Ge, K, O, elija el más apropiado para cada descripción. Utilice cada elemento sólo una vez: **(a)** un metal alcalino, **(b)** un metal alcalinotérreo, **(c)** un gas noble, **(d)** un halógeno, **(e)** un metaloide, **(f)** un no metal ubicado en el grupo 1A, **(g)** un metal que forma un ion 3+, **(h)** un no metal que forma un ion 2−, **(i)** un elemento similar al aluminio.

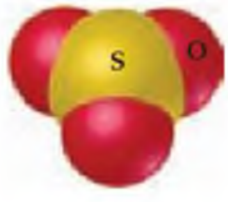
2.96 Los primeros átomos de seaborgio (Sg) fueron identificados en 1974. El isótopo de vida más prolongada del Sg tiene el número de masa 266. **(a)** ¿Cuántos protones, electrones y neutrones hay en un átomo de ^{266}Sg? **(b)** Los átomos de Sg son muy inestables, y por lo tanto es muy difícil estudiar las propiedades de este elemento. Según la posición del Sg en la tabla periódica, ¿qué elemento es el más similar de acuerdo con sus propiedades químicas?

2.97 A partir de las estructuras moleculares que se muestran, identifique la que corresponde a cada una de las especies siguientes: **(a)** cloro gaseoso; **(b)** propano, **(c)** ion nitrato, **(d)** trióxido de azufre; **(e)** cloruro de metilo, CH_3Cl.

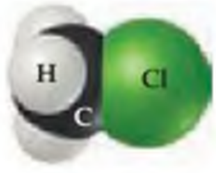
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

(v)

2.98 Escriba el nombre de cada uno de los siguientes óxidos. Si asumimos que los compuestos son iónicos, ¿qué carga está asociada al elemento metálico en cada caso? **(a)** NiO, **(b)** MnO_2, **(c)** Cr_2O_3, **(d)** MoO_3.

2.99 La fórmula molecular del ácido yódico es HIO_3. Escriba las fórmulas de los siguientes: **(a)** el anión yodato, **(b)** el anión peryodato, **(c)** el anión hipoyodito, **(d)** ácido hipoyodoso **(e)** el ácido peryódico.

2.100 Con frecuencia, los elementos de un mismo grupo de la tabla periódica forman oxianiones con la misma fórmula general. A los aniones también se les nombra de manera similar. De acuerdo con estas mismas observaciones, sugiera la fórmula química o nombre, según se requiera, para cada uno de los siguientes iones: **(a)** BrO_4^{-}, **(b)** SeO_3^{2-}, **(c)** ion arsenato, **(d)** ion hidrógeno telurato.

2.101 El ácido carbónico se presenta en bebidas carbonatadas. Cuando reacciona con hidróxido de litio produce carbonato de litio. El carbonato de litio se emplea para tratar la depresión y el desorden bipolar. Escriba las fórmulas químicas del ácido carbónico, el hidróxido de litio y el carbonato de litio.

2.102 Escriba los nombres químicos para cada uno de los siguientes compuestos conocidos: **(a)** NaCl (sal de mesa), **(b)** $NaHCO_3$ (polvo para hornear), **(c)** NaClO (en muchos blanqueadores), **(d)** NaOH (sosa cáustica), **(e)** $(NH_4)_2CO_3$ (sales aromáticas), **(f)** $CaSO_4$ (yeso de París).

2.103 Muchas sustancias conocidas tienen nombres comunes no sistemáticos. Para cada uno de los siguientes, escriba el nombre sistemático correcto: **(a)** sal nitro, KNO_3, **(b)** sosa

comercial, Na_2CO_3, **(c)** cal viva, CaO, **(d)** ácido muriático, HCl, **(e)** sales de Epsom, $MgSO_4$, **(f)** leche de magnesia, $Mg(OH)_2$.

2.104 Muchos iones y compuestos tienen nombres muy similares, y existen muchas posibilidades de confundirlos. Escriba las fórmulas químicas correctas para distinguir entre **(a)** sulfuro de calcio e hidrógeno sulfuro de calcio, **(b)** ácido bromhídrico y ácido brómico, **(c)** nitruro de aluminio y nitrito de aluminio, **(d)** óxido de hierro(II) y óxido de hierro (III), **(e)** amoniaco y ion amonio, **(f)** sulfito de potasio y bisulfito de potasio, **(g)** cloruro mercuroso y cloruro mercúrico, **(h)** ácido clórico y ácido perclórico.

2.105 El compuesto *ciclohexano* es un alcano en el que los seis átomos de carbono forman un anillo. La fórmula estructural parcial del compuesto es como la siguiente:

(a) Complete la fórmula estructural del cicloexano. **(b)** ¿La fórmula molecular para el ciclohexano es la misma que para el *n*-hexano, en el cual los átomos de carbono se encuentran en línea recta? Si es posible, comente respecto a la fuente de alguna de las diferencias. **(c)** Proponga una fórmula estructural para el *ciclohexanol*, el alcohol derivado del ciclohexano.

2.106 La tabla periódica ayuda en la organización de los elementos de acuerdo con su comportamiento químico. Como un ejercicio en clase o como un ensayo corto, describa cómo está organizada la tabla y mencione todas las maneras en las que cada elemento se relaciona con sus propiedades químicas y físicas.

C A P Í T U L O 3

ESTEQUIOMETRÍA: CÁLCULOS CON FÓRMULAS Y ECUACIONES QUÍMICAS

CARAMELIZACIÓN DEL AZÚCAR.
Los cambios importantes en la apariencia de los compuestos son indicios de reacciones químicas. Aquí, el calentamiento prolongado de la sacarosa, el azúcar de mesa común, produce caramelo.

A CONTINUACIÓN...

3.1 Ecuaciones químicas
Comenzaremos por considerar cómo podemos utilizar las fórmulas químicas para escribir ecuaciones que representen reacciones químicas.

3.2 Algunos patrones sencillos de reactividad química
Después analizaremos algunas reacciones químicas sencillas: *reacciones de combinación*, *reacciones de descomposición* y *reacciones de combustión*.

3.3 Pesos formulares
Podremos obtener información cuantitativa de las fórmulas químicas a través de sus *pesos formulares*.

3.4 El número de Avogadro y el mol
Utilizaremos las fórmulas químicas para relacionar las masas de las sustancias con el número de átomos, moléculas o iones contenidos en las sustancias, una relación que nos lleva al importante y crucial concepto de *mol*. Un *mol* es 6.022×10^{23} objetos (átomos, moléculas, iones, etcétera).

3.5 Fórmulas empíricas a partir del análisis
Aplicaremos el concepto de mol para determinar fórmulas químicas a partir de las masas de cada elemento en una cantidad dada de un compuesto.

3.6 Información cuantitativa a partir de ecuaciones balanceadas
Utilizaremos la información cuantitativa inherente en las fórmulas y ecuaciones químicas junto con el concepto de mol para predecir la cantidad de las sustancias que se consumen o producen en las reacciones químicas.

3.7 Reactivos limitantes
Reconoceremos que en una reacción química es posible que uno de los reactivos se consuma antes que los otros. Éste es el *reactivo limitante*. Cuando esto sucede, la reacción se detiene quedando sin reaccionar parte de las materias iniciales en exceso.

SI VERTEMOS VINAGRE EN UN vaso de agua que contiene bicarbonato de sodio, se forman burbujas. Cuando encendemos un cerillo, utilizamos la flama para iluminar una vela. Al calentar azúcar en un recipiente, ésta se torna café (se carameliza). Las burbujas, la flama y el cambio de color son evidencia visual de que algo sucede.

Para un ojo experimentado, estos cambios visuales indican un cambio químico, o una reacción química. El estudio de los cambios químicos es la parte central de la química. Algunos cambios químicos son simples; otros son complejos. Algunos son dramáticos; otros muy sutiles. Incluso mientras lee este capítulo, dentro de su cuerpo ocurren cambios químicos. Por ejemplo, los cambios químicos que ocurren en sus ojos y cerebro le permiten leer estas palabras y pensar en ellas. Aunque tales cambios químicos no son tan evidentes como otros, no son menos trascendentes dada la manera en que nos permite realizar nuestras funciones.

En este capítulo comenzaremos a explorar algunos aspectos importantes de los cambios químicos. Nos enfocaremos tanto en el uso de fórmulas químicas para representar las reacciones, como en la información cuantitativa que podemos obtener acerca de la cantidad de sustancias involucradas en las reacciones. La **estequiometría** es el campo de estudio que examina la cantidad de sustancias que se consumen y producen en las reacciones químicas. El nombre se deriva del griego *stoicheion* ("elemento") y *metron* ("medida"). Este estudio de la estequiometría proporciona un conjunto indispensable de herramientas que se emplean mucho en química. Algunos aspectos de la estequiometría incluyen diversos problemas como medir la concentración del ozono en la atmósfera, determinar el rendimiento potencial de oro en una mena, y evaluar diferentes procesos para convertir carbón en combustibles gaseosos.

La estequiometría se basa en el entendimiento de las masas atómicas ∞ (Sección 2.4), de las fórmulas químicas y de la ley de la conservación de la masa. ∞ (Sección 2.1)

▲ **Figura 3.1 Antoine Lavoisier (1734-1794).** Lavoisier llevó a cabo muchos estudios importantes sobre reacciones de combustión. Desafortunadamente, la Revolución francesa interrumpió su corta carrera. Fue miembro de la nobleza francesa y recaudador de impuestos. Fue decapitado en 1794, durante los últimos meses del Reinado del terror. En la actualidad se le considera como el padre de la química moderna, ya que realizó experimentos cuidadosamente controlados, y empleó mediciones cuantitativas.

Un científico francés, miembro de la nobleza, llamado Antoine Lavoisier (Figura 3.1 ◄) descubrió esta importante ley de la química a finales del siglo XVI. En un libro de química publicado en 1789, Lavoisier estableció la ley de esta elocuente manera: "Podemos expresarla como un axioma incontrovertible que establece que en todas las operaciones del arte y la naturaleza, nada se crea; existe una cantidad igual de materia tanto antes como después del experimento. El arte de realizar experimentos químicos depende de este principio". Con el advenimiento de la teoría atómica de Dalton, los químicos comprendieron las bases de esta ley: *Los átomos no se crean ni se destruyen durante cualquier reacción química*. Los cambios que ocurren durante cualquier reacción simplemente modifican el arreglo de los átomos. La misma colección de átomos está presente tanto antes, como después de la reacción.

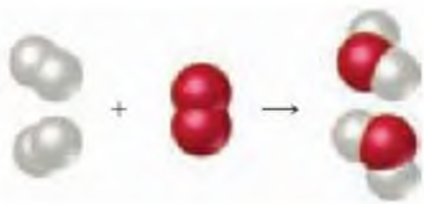
3.1 ECUACIONES QUÍMICAS

Las reacciones químicas se representan de manera concisa por medio de **ecuaciones químicas**. Por ejemplo, cuando arde hidrógeno gaseoso (H_2), éste reacciona con el oxígeno del aire (O_2) para formar agua (H_2O). Escribimos la ecuación química para esta reacción de la siguiente forma:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O \qquad [3.1]$$

Leemos el signo + como "reacciona con", y la flecha como "produce". Las fórmulas químicas a la izquierda de la flecha representan las sustancias de inicio, conocidas como **reactivos**. Las fórmulas químicas a la derecha de la flecha representan las sustancias producidas en la reacción, conocidas como **productos**. Los números que preceden a las fórmulas son *coeficientes* (como en las ecuaciones algebraicas, el número 1 generalmente no se escribe). Los coeficientes indican el número relativo de moléculas de cada tipo involucradas en la reacción.

Debido a que los átomos no se crean ni se destruyen en cualquier reacción, una ecuación química debe tener un número igual de átomos de cada elemento en cada lado de la flecha. Cuando se cumple esta condición, se dice que la ecuación está *balanceada*. Por ejemplo, del lado derecho de la ecuación 3.1 hay dos moléculas de H_2O, cada una formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Por lo tanto, 2 H_2O (lo que se lee como "dos moléculas de agua") contiene $2 \times 2 = 4$ átomos de H, y $2 \times 1 = 2$ átomos de O. Observe que el número de átomos se obtiene multiplicando el coeficiente por los subíndices de la fórmula química. Debido a que hay cuatro átomos de H y dos de O en cada lado de la ecuación, entonces está balanceada. Podemos representar la ecuación balanceada por medio de los siguientes modelos moleculares, los cuales muestran que el número de átomos de cada tipo es el mismo en ambos lados de la flecha:



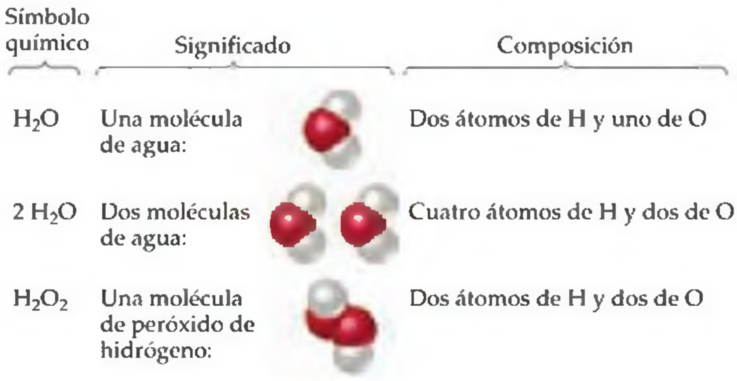
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántos átomos de Mg, O y H se representan en 3 $Mg(OH)_2$?

Balanceo de ecuaciones

Una vez que conozcamos las fórmulas de los reactivos y productos de una reacción, podemos escribir una ecuación no balanceada. Después balanceamos la ecuación determinando los coeficientes que proporcionan números iguales de cada tipo de átomo en cada lado de la ecuación. En prácticamente todos los casos, una ecuación balanceada deberá tener los coeficientes con los números enteros más pequeños posible.

Para balancear una ecuación, debe comprender la diferencia entre un coeficiente que precede a una fórmula y un subíndice dentro de ésta. Vea la figura 3.2 ►. Observe que cambiar el subíndice de una fórmula, por ejemplo, de H_2O a H_2O_2



◀ **Figura 3.2 Diferencia entre un subíndice y un coeficiente.** Observe cómo el añadir el coeficiente 2 antes de la fórmula (línea 2) tiene un efecto diferente sobre la composición implícita que añadir el subíndice 2 a la fórmula (línea 3). El número de átomos de cada tipo (que aparece en la columna composición) se obtiene multiplicando el coeficiente y el subíndice asociado con cada elemento de la fórmula.

modifica la identidad de la sustancia química. La sustancia H_2O_2, peróxido de hidrógeno, es muy diferente de la sustancia H_2O, agua. *Nunca debe cambiar los subíndices cuando balancee una ecuación*. En contraste, colocar un coeficiente antes de una fórmula sólo modifica la *cantidad* de la sustancia y no su *identidad*. Por lo tanto, 2 H_2O significa dos moléculas de agua, 3 H_2O significa tres moléculas de agua, y así sucesivamente.

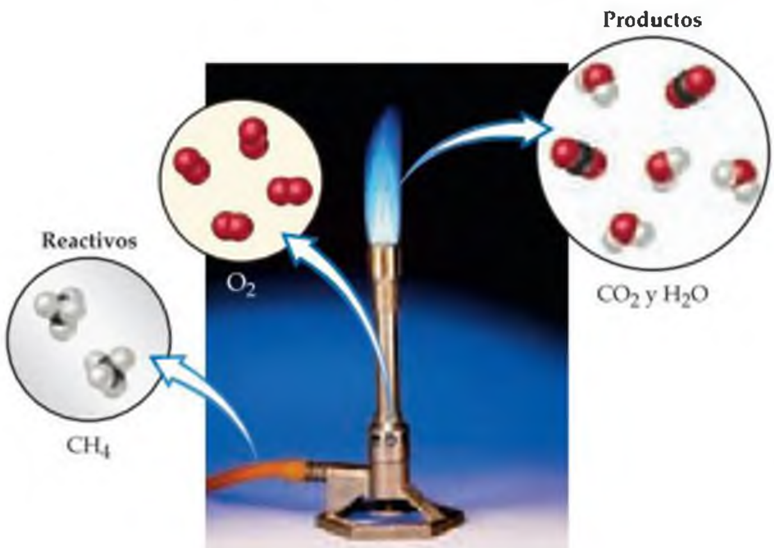
Para ilustrar el proceso de balancear una ecuación, considere la reacción que ocurre cuando el metano (CH_4), el principal componente del gas natural, arde en presencia de aire para producir dióxido de carbono gaseoso (CO_2) y vapor de agua (H_2O) (Figura 3.3 ▼). Ambos productos contienen átomos de oxígeno que provienen del O_2 del aire. Por lo tanto, el O_2 es un reactivo, y la ecuación no balanceada es

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad \text{(no balanceada)} \qquad [3.2]$$

Por lo general es mejor balancear primero los elementos que están presentes en el menor número de fórmulas químicas en cada lado de la ecuación. En nuestro ejemplo, tanto el C como el H aparecen en sólo un reactivo y, por separado, en sólo un producto cada uno. Entonces, comencemos centrándonos en el CH_4. Consideremos primero al carbono y después al hidrógeno.

Una molécula del reactivo CH_4 contiene el mismo número de átomos de C (uno) que una molécula del producto CO_2. Los coeficientes para estas sustancias *debe* ser el mismo, por lo tanto, comenzamos el proceso de balanceo eligiendo el coeficiente uno para cada uno de ellos. Sin embargo, una molécula de CH_4 contiene más átomos de H (cuatro) que una molécula del producto H_2O (dos). Si colocamos un coeficiente 2 antes del H_2O, tendremos cuatro átomos de H en cada lado de la ecuación:

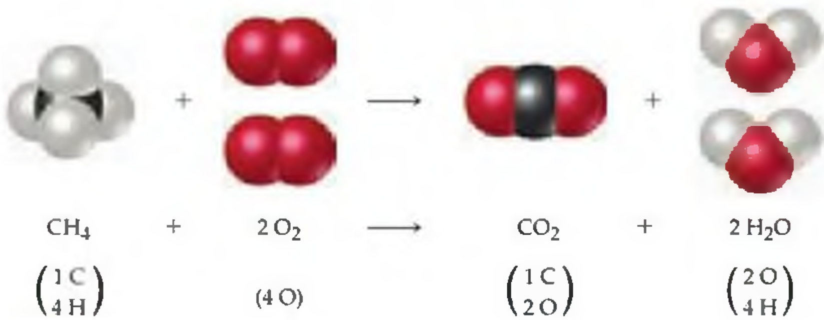
$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \quad \text{(no balanceada)} \qquad [3.3]$$



◀ **Figura 3.3 El metano reacciona con oxígeno para producir la flama en un mechero de Bunsen.** El metano (CH_4) del gas natural y el oxígeno (O_2) del aire son los reactivos de la reacción, mientras que el dióxido de carbono (CO_2) y el vapor de agua (H_2O) son los productos.

En esta etapa, los productos tienen más átomos de O (cuatro: dos del CO_2 y dos del 2 H_2O) que los reactivos (dos). Si colocamos el coeficiente 2 antes del reactivo O_2, balanceamos la ecuación haciendo que el número de átomos de O sea igual en ambos lados de la ecuación:

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \quad \text{(balanceada)} \qquad [3.4]$$



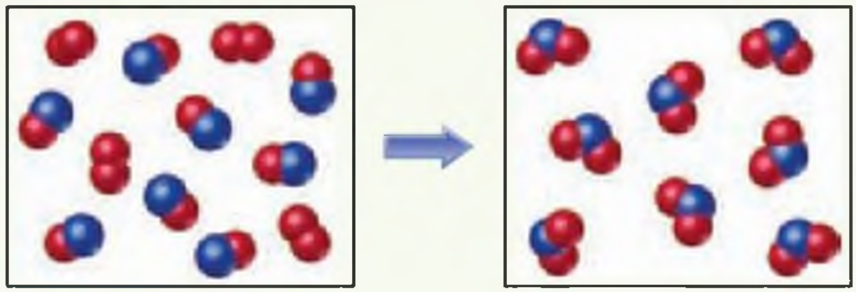
▲ **Figura 3.4 Ecuación química balanceada para la combustión de CH_4.** Los dibujos de las moléculas involucradas hacen más evidente la conservación de los átomos a lo largo de la reacción.

La vista molecular de la ecuación balanceada aparece en la figura 3.4 ◄. Vemos un átomo de C, cuatro átomos de H y cuatro átomos de O en cada lado de la flecha, lo que indica que la ecuación está balanceada.

El método que adoptamos para llegar a la ecuación balanceada 3.4 es en gran medida de prueba y error. Balanceamos cada tipo de átomo de manera sucesiva, ajustando los coeficientes según sea necesario. Este método funciona para la mayor parte de las ecuaciones químicas.

EJERCICIO RESUELTO 3.1 | Interpretación y balanceo de ecuaciones químicas

Los siguientes diagramas representan una reacción química en la que las esferas rojas representan átomos de oxígeno y las esferas azules a átomos de nitrógeno. (a) Escriba las fórmulas químicas de los reactivos y productos. (b) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. (c) ¿El diagrama es consistente con la ley de la conservación de la masa?



SOLUCIÓN

(a) El cuadro izquierdo, que representa a los reactivos, contiene dos tipos de moléculas, aquellas formadas por dos átomos de oxígeno (O_2) y las formadas por un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno (NO). El cuadro derecho, que representa a los productos, sólo contiene moléculas formadas por un átomo de nitrógeno y dos átomos de oxígeno (NO_2).

(b) La ecuación química no balanceada es

$$O_2 + NO \longrightarrow NO_2 \quad \text{(no balanceada)}$$

Esta ecuación tiene tres átomos de O del lado izquierdo de la flecha y dos átomos de O del lado derecho. Podemos aumentar el número de átomos de O colocando un coeficiente 2 del lado del producto:

$$O_2 + NO \longrightarrow 2\,NO_2 \quad \text{(no balanceada)}$$

Ahora hay dos átomos de N y cuatro átomos de O del lado derecho. Si colocamos el coeficiente 2 antes del NO, balanceamos el número de átomos de N y de O:

$$O_2 + 2\,NO \longrightarrow 2\,NO_2 \quad \text{(balanceada)}$$

(c) El cuadro izquierdo (reactivos) contiene cuatro moléculas de O_2 y ocho de NO. Entonces, la relación molecular es un O_2 por cada dos de NO como requiere la ecuación balanceada. El cuadro derecho (productos) contiene ocho moléculas de NO_2. El número de moléculas de NO_2 del lado derecho es igual al número de moléculas de NO del lado izquierdo como requiere la ecuación balanceada. Al contar los átomos, encontramos ocho átomos de N en las ocho moléculas de NO del cuadro izquierdo. También hay $4 \times 2 = 8$ átomos de O en las moléculas de O_2 y ocho átomos de O en las moléculas de NO, lo que nos da un total de 16 átomos de O. En el cuadro de la derecha, encontramos ocho átomos de N y $8 \times 2 = 16$ átomos de O en las ocho moléculas de NO_2. Debido a que hay el mismo número de átomos de N y de O en ambos cuadros, el dibujo es consistente con la ley de la conservación de la masa.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

En el siguiente diagrama, las esferas blancas representan átomos de hidrógeno, y las azules representan átomos de nitrógeno. Para que sea consistente con la ley de la conservación de la masa, ¿cuántas moléculas de NH_3 deberán mostrarse en el cuadro derecho?

Respuesta: Seis moléculas de NH_3.

Cómo indicar el estado de los reactivos y los productos

Con frecuencia se añade información adicional a las fórmulas de las ecuaciones balanceadas para indicar el estado físico de cada reactivo y cada producto. Con este fin, utilizamos los símbolos (*g*), (*l*), (*s*) y (*ac*), para gas, líquido, sólido y disoluciones acuosas (agua), respectivamente. Por lo tanto, la ecuación 3.4 se escribe como

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad [3.5]$$

Algunas veces las condiciones (como temperatura o presión) bajo las que ocurre la reacción aparecen por arriba o por debajo de la flecha de reacción. El símbolo Δ (la letra griega mayúscula delta) con frecuencia se coloca sobre la flecha para indicar una adición de calor.

EJERCICIO RESUELTO 3.2 | **Balanceo de ecuaciones químicas**

Balancee esta ecuación:

$$Na(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$$

SOLUCIÓN

Comenzamos contando cada tipo de átomo en ambos lados de la flecha. Los átomos de Na y O están balanceados, uno de Na y uno de O en cada lado, pero hay dos átomos de H del lado izquierdo y tres átomos de H del lado derecho. Por lo tanto, debemos aumentar el número de átomos de H del lado izquierdo. Para comenzar a balancear el H, intentemos escribiendo el coeficiente 2 antes del H_2O:

$$Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$$

Si comenzamos de este modo, no balanceamos el H pero sí incrementamos el número de átomos de H entre los reactivos, lo que debemos hacer. Si agregamos el coeficiente 2, ocasionamos que el O no quede balanceado; nos encargaremos de esto después de balancear el H. Ahora que tenemos 2 H_2O del lado izquierdo, podemos balancear el H si colocamos el coeficiente 2 antes del NaOH a la derecha:

$$Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(ac) + H_2(g)$$

Al balancear el H de esta forma fortuita hacemos que el O quede balanceado. Pero observe que el Na no está ahora balanceado, ya que tenemos un Na del lado izquierdo y dos del lado derecho. Para volver a balancear el Na, colocamos el coeficiente 2 antes del reactivo:

$$2\,Na(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(ac) + H_2(g)$$

Por último, verificamos el número de átomos de cada elemento y vemos que tenemos dos átomos de Na, cuatro átomos de H y dos átomos de O de cada lado de la ecuación. Por lo tanto, la ecuación está balanceada.

Comentario: Observe que al balancear esta ecuación, nos movimos hacia atrás y hacia delante colocando un coeficiente antes del H_2O, después del NaOH y, por último, del Na. Al balancear ecuaciones, con frecuencia nos encontramos siguiendo este patrón de ir y venir de un lado al otro de la flecha, colocando coeficientes primero antes de una fórmula de un lado y luego antes de una fórmula del otro lado, hasta que la ecuación queda balanceada. Siempre podrá decir que balanceó correctamente su ecuación, sin importar cómo lo hizo, si verifica que el número de átomos de cada elemento es el mismo en ambos lados de la flecha.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Balancee las siguientes ecuaciones proporcionando los coeficientes que faltan:

(a) $_\,Fe(s) + _\,O_2(g) \longrightarrow _\,Fe_2O_3(s)$

(b) $_\,C_2H_4(g) + _\,O_2(g) \longrightarrow _\,CO_2(g) + _\,H_2O(g)$

(c) $_\,Al(s) + _\,HCl(ac) \longrightarrow _\,AlCl_3(ac) + _\,H_2(g)$

Respuestas: **(a)** 4, 3, 2; **(b)** 1, 3, 2, 2; **(c)** 2, 6, 2, 3.

3.2 ALGUNOS PATRONES SENCILLOS DE REACTIVIDAD QUÍMICA

En esta sección analizaremos tres tipos de reacciones sencillas que encontraremos con frecuencia a lo largo de este capítulo. Nuestra primera razón para analizar estas reacciones es tan sólo para estar más familiarizados con las reacciones químicas y sus ecuaciones balanceadas. Nuestra segunda razón es considerar cómo podríamos predecir los productos de algunas de estas reacciones si sólo conocemos sus reactivos. La clave para predecir los productos formados mediante una combinación dada de reactivos es reconocer los patrones generales de reactividad química. El reconocer un patrón de reactividad para un tipo de sustancias le dará una idea más amplia que sólo memorizar una gran cantidad de reacciones no relacionadas.

Reacciones de combinación y descomposición

La tabla 3.1 ▼ resume dos tipos de reacciones sencillas: las reacciones de combinación y las de descomposición. En las **reacciones de combinación**, dos o más sustancias reaccionan para formar un producto. Existen muchos ejemplos de reacciones de combinación, especialmente en las que los elementos se combinan para formar compuestos. Por ejemplo, el magnesio metálico arde en el aire con un resplandor deslumbrante para producir óxido de magnesio, como muestra la figura 3.5 ▶:

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s) \quad [3.6]$$

Esta reacción se utiliza para producir la flama brillante generada por bengalas y algunos fuegos artificiales.

Cuando se efectúa una reacción de combinación entre un metal y un no metal, como en la ecuación 3.6, el producto es un sólido iónico. Recuerde que la fórmula de un compuesto iónico puede determinarse a partir de las cargas de los iones involucrados. (Sección 2.7) Por ejemplo, cuando el magnesio reacciona con oxígeno, el magnesio pierde dos electrones y forma el ion magnesio Mg^{2+}. El oxígeno gana dos electrones y forma el ion óxido O^{2-}. Entonces, el producto de la reacción es MgO. Usted deberá adquirir la habilidad de reconocer cuando se trata de una reacción de combinación y predecir los productos de una reacción de este tipo, en la que los reactivos son un metal y un no metal.

PIÉNSELO UN POCO

Cuando el Na y el S experimentan una reacción de combinación, ¿cuál es la fórmula química del producto?

En una **reacción de descomposición**, una sustancia experimenta una reacción para producir dos o más sustancias distintas. Muchos compuestos cuando se calientan, experimentan reacciones de descomposición. Por ejemplo, muchos carbonatos metálicos cuando se calientan, se descomponen para formar óxidos metálicos y dióxido de carbono:

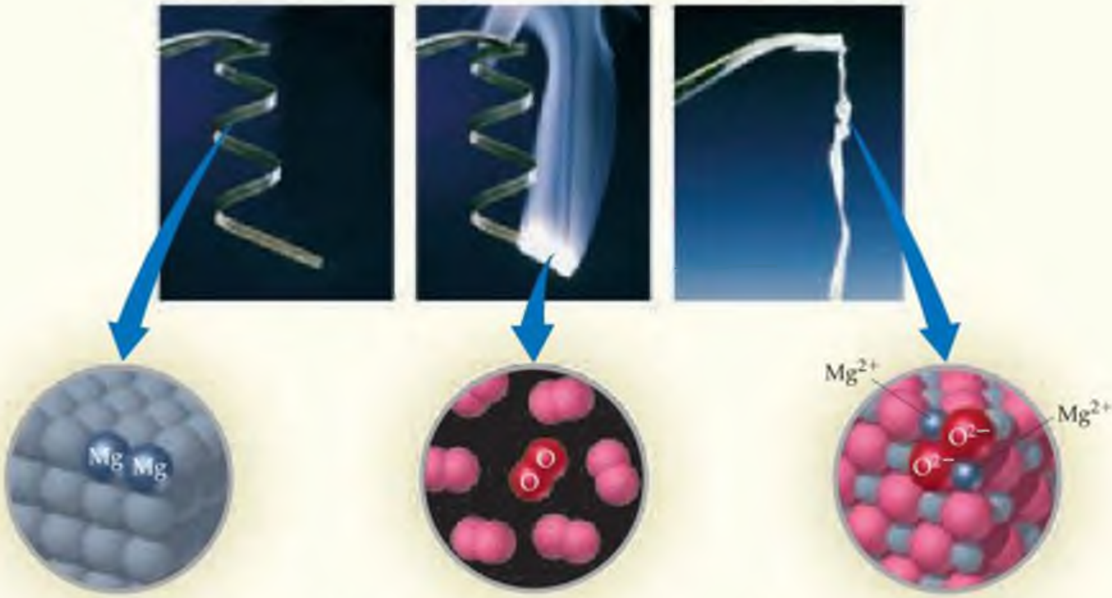
$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g) \quad [3.7]$$

TABLA 3.1 ■ Reacciones de combinación y descomposición

Reacciones de combinación	
$A + B \longrightarrow C$ $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$ $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s)$	Dos reactivos se combinan para formar un solo producto. Muchos elementos reaccionan entre sí de esta manera para formar compuestos
Reacciones de descomposición	
$C \longrightarrow A + B$ $2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$ $PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$ $Cu(OH)_2(s) \longrightarrow CuO(s) + H_2O(l)$	Un solo reactivo se separa para formar dos o más sustancias. Muchos compuestos cuando se calientan reaccionan de esta forma

REACCIÓN DE COMBINACIÓN

En las reacciones de combinación, dos o más sustancias reaccionan para formar un producto.



$$2\,Mg(s) \quad + \quad O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$$

La cinta de magnesio metálico es rodeada por el oxígeno del aire, y conforme arde se produce una flama intensa.

Cuando el magnesio metálico arde, los átomos de Mg reaccionan con moléculas de O_2 del aire para formar óxido de magnesio, MgO, un sólido iónico.

Al término de la reacción, queda una cinta más bien frágil del sólido blanco, MgO.

▲ Figura 3.5 **Combustión de magnesio metálico en el aire.**

La descomposición de $CaCO_3$ es un proceso comercial importante. La piedra caliza o las conchas marinas, que son básicamente $CaCO_3$, se calientan para preparar CaO, la cual se conoce como cal o cal viva. Cada año se utilizan alrededor de 2×10^{10} kg (20 millones de toneladas) de CaO en Estados Unidos, principalmente para fabricar vidrio, para obtener hierro de sus menas y para fabricar morteros para unir ladrillos.

La descomposición de azida de sodio (NaN_3) rápidamente libera $N_2(g)$, por lo que esta reacción se utiliza para inflar las bolsas de aire de seguridad de los automóviles (Figura 3.6 ▶):

$$2\,NaN_3(s) \longrightarrow 2\,Na(s) + 3\,N_2(g) \qquad [3.8]$$

El sistema está diseñado de modo que un impacto cause el encendido de una cápsula detonadora, la cual, a su vez, ocasiona que la NaN_3 se descomponga explosivamente. Una pequeña cantidad de NaN_3 (aproximadamente 100 g) forma una gran cantidad de gas (alrededor de 50 L). En la sección 10.5 consideraremos los volúmenes de los gases producidos en las reacciones químicas.

▲ Figura 3.6 **Una bolsa de aire para automóvil.** La descomposición de azida de sodio, $NaN_3(s)$, se utiliza para inflar las bolsas de aire de los automóviles. Cuando se enciende adecuadamente, la NaN_3 se descompone con rapidez y forma nitrógeno gaseoso, $N_2(g)$, el cual expande la bolsa de aire.

EJERCICIO RESUELTO 3.3 | **Cómo escribir ecuaciones balanceadas para reacciones de combinación y descomposición**

Escriba ecuaciones balanceadas para las siguientes reacciones: **(a)** la reacción de combinación que ocurre cuando el litio metálico reacciona con flúor gaseoso. **(b)** La reacción de descomposición que ocurre cuando se calienta carbonato de bario sólido (se forman dos productos: un sólido y un gas).

SOLUCIÓN

(a) El símbolo del litio es Li. Con excepción del mercurio, todos los metales son sólidos a temperatura ambiente. El flúor se presenta como una molécula diatómica (vea la figura 2.19). Entonces, los reactivos son $Li(s)$ y $F_2(g)$. El producto estará formado por un metal y un no metal, por lo que esperamos sea un sólido iónico. Los iones litio tienen una carga

1+, Li^+, mientras que los iones fluoruro tienen una carga 1−, F^-. Por lo tanto, la fórmula química del producto es LiF. La ecuación química balanceada es

$$2\,Li(s) + F_2(g) \longrightarrow 2\,LiF(s)$$

(b) La fórmula química del carbonato de bario es $BaCO_3$. Como vimos en el texto, muchos carbonatos metálicos se descomponen al calentarse para formar óxidos metálicos y dióxido de carbono. Por ejemplo, en la ecuación 3.7 el $CaCO_3$ se descompone para formar CaO y CO_2. Entonces, esperaríamos que el $BaCO_3$ se descomponga para formar BaO y CO_2. El bario y el calcio se encuentran en el grupo 2A de la tabla periódica, lo que también sugiere que reaccionan de la misma forma:

$$BaCO_3(s) \longrightarrow BaO(s) + CO_2(g)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones: **(a)** El sulfato de mercurio(II) sólido se descompone en sus elementos constituyentes cuando se calienta. **(b)** La superficie del aluminio metálico experimenta una reacción de combinación con el oxígeno del aire.
Respuestas: **(a)** $HgS(s) \longrightarrow Hg(l) + S(s)$; **(b)** $4\,Al(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Al_2O_3(s)$.

Combustión en aire

Las **reacciones de combustión** son reacciones rápidas que producen una flama. La mayor parte de las reacciones de combustión que observamos involucran el O_2 del aire como un reactivo. La ecuación 3.5 ilustra un tipo general de reacciones que involucran la combustión, o quema, de compuestos hidrocarburos (compuestos que sólo contienen carbono e hidrógeno, como el CH_4 y el C_2H_4). ∞ (Sección 2.9)

Cuando los hidrocarburos se queman en aire, reaccionan con O_2 para formar CO_2 y H_2O.* El número de moléculas de O_2 requerido en la reacción, y el número de moléculas de CO_2 y H_2O formado dependen de la composición del hidrocarburo, quien actúa como el combustible de la reacción. Por ejemplo, la combustión del propano (C_3H_8), un gas utilizado para cocinar y en la calefacción, se describe con la siguiente ecuación:

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g) \qquad [3.9]$$

El estado del agua, $H_2O(g)$ o $H_2O(l)$, depende de las condiciones de la reacción. El vapor de agua, $H_2O(g)$, se forma a alta temperatura en un recipiente abierto. La flama azul producida cuando el propano se quema, aparece en la figura 3.7 ◄.

▲ **Figura 3.7 El propano arde en aire.** El propano líquido (C_3H_8) se evapora y se mezcla con el aire cuando escapa a través de la boquilla. La reacción de combustión de C_3H_8 y O_2 produce una flama azul.

La combustión de los derivados de hidrocarburos que contienen oxígeno, como el CH_3OH, también produce CO_2 y H_2O. La sencilla regla de que los hidrocarburos y los derivados relacionados que contienen oxígeno forman CO_2 y H_2O cuando se queman resume el comportamiento de alrededor de 3 millones de compuestos. Muchas sustancias que nuestro cuerpo utiliza como fuentes de energía, como el azúcar glucosa ($C_6H_{12}O_6$), reaccionan con O_2 de forma similar para formar CO_2 y H_2O. Sin embargo, en nuestro cuerpo, las reacciones se efectúan en una serie de etapas intermedias a la temperatura corporal. Estas reacciones que involucran etapas intermedias se describen como *reacciones de oxidación* en lugar de reacciones de combustión.

EJERCICIO RESUELTO 3.4 | Cómo escribir ecuaciones balanceadas para reacciones de combustión

Escriba la ecuación balanceada para la reacción de combustión que se efectúa cuando el metanol, $CH_3OH(l)$, se quema en aire.

SOLUCIÓN

Cuando cualquier compuesto que contiene C, H y O se quema, reacciona con el $O_2(g)$ del aire para producir $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. Por lo tanto, la ecuación no balanceada es

$$CH_3OH(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$$

**Cuando hay una cantidad insuficiente de O_2 presente, se producirá monóxido de carbono (CO) además de CO_2; a esto se le llama combustión incompleta. Si la cantidad de O_2 es muy limitada, se producirán partículas finas de carbono, conocidas como hollín. La combustión completa sólo produce CO_2 y H_2O. A menos que especifiquemos claramente lo contrario, siempre tomaremos el término combustión para indicar una combustión completa.*

En esta ecuación los átomos de C están balanceados con un carbono de cada lado de la flecha. Debido a que el CH_3OH tiene cuatro átomos de H, colocamos el coeficiente 2 antes del H_2O para balancear los átomos de H:

$$CH_3OH(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

Al añadir el coeficiente balanceamos el H pero obtenemos cuatro átomos de O en los productos. Ya que sólo hay tres átomos de O en los reactivos (uno en el CH_3OH y dos en el O_2), aún no terminamos. Podemos colocar el coeficiente fraccionario $\frac{3}{2}$ antes del O_2 para obtener un total de cuatro átomos de O en los reactivos (hay $\frac{3}{2} \times 2 = 3$ O átomos de O en $\frac{3}{2}$ de O_2):

$$CH_3OH(l) + \tfrac{3}{2}\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

Aunque la ecuación ahora está balanceada, no está en su forma más convencional, ya que contiene un coeficiente fraccionario. Si multiplicamos cada lado de la ecuación por 2, eliminaremos la fracción y obtendremos la siguiente ecuación balanceada:

$$2\,CH_3OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación balanceada para la reacción que ocurre cuando el etanol, $C_2H_5OH(l)$ se quema en aire.
Respuesta: $C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$.

3.3 PESOS FORMULARES

Las fórmulas y ecuaciones químicas tienen un significado *cuantitativo*; los subíndices de las fórmulas y los coeficientes de las ecuaciones representan cantidades precisas. La fórmula H_2O indica que una molécula de esta sustancia (agua) contiene exactamente dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno. De forma similar, los coeficientes de una ecuación química balanceada indican las cantidades relativas de reactivos y productos. Pero, ¿cómo relacionamos el número de átomos o de moléculas con las cantidades que medimos en el laboratorio? Aunque no podemos contar directamente átomos ni moléculas, podemos determinar indirectamente sus números si conocemos sus masas. Por lo tanto, antes de que veamos los aspectos cuantitativos de las fórmulas o de las ecuaciones químicas, debemos examinar las masas de los átomos y moléculas, que es lo que haremos en esta sección y en la siguiente.

Pesos formulares y moleculares

El **peso formular** de una sustancia es la suma de los pesos atómicos de cada uno de los átomos de su fórmula química. Si utilizamos las masas atómicas de la tabla periódica, encontramos, por ejemplo, que el peso formular del ácido sulfúrico (H_2SO_4) es de 98.1 uma:*

$$\begin{aligned} \text{PF de } H_2SO_4 &= 2(\text{PA de H}) + (\text{PA de S}) + 4(\text{PA de O}) \\ &= 2(1.0 \text{ uma}) + 32.1 \text{ uma} + 4(16.0 \text{ uma}) \\ &= 98.1 \text{ uma} \end{aligned}$$

Por conveniencia, redondeamos todos los pesos atómicos a una cifra después del punto decimal. En la mayor parte de los problemas redondearemos todos los pesos atómicos de esta manera.

Si la fórmula química es simplemente el símbolo químico de un elemento, como el Na, entonces el peso formular equivale al peso atómico del elemento, en este caso 23.0 uma. Si la fórmula química es la de una molécula, entonces el peso formular también se conoce como **peso molecular**. Por ejemplo, el peso molecular de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es

$$\text{PM de } C_6H_{12}O_6 = 6(12.0 \text{ uma}) + 12(1.0 \text{ uma}) + 6(16.0 \text{ uma}) = 180.0 \text{ uma}$$

Debido a que las sustancias iónicas, como el NaCl, existen como arreglos tridimensionales de iones (Figura 2.23), no es adecuado hablar de moléculas de NaCl.

**La abreviatura PA se utiliza para peso atómico, PF para peso formular y PM para peso molecular.*

En cambio, hablamos de *unidades formulares* representadas por la fórmula química de la sustancia. La unidad formular de NaCl consiste en un ion Na^+ y un ion Cl^-. Por lo tanto, el peso formular del NaCl es la masa de una unidad formular:

$$\text{PF de NaCl} = 23.0 \text{ uma} + 35.5 \text{ uma} = 58.5 \text{ uma}$$

EJERCICIO RESUELTO 3.5 | Cálculo de pesos formulares

Calcule el peso formular de **(a)** sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (azúcar de mesa) y **(b)** nitrato de calcio, $Ca(NO_3)_2$.

SOLUCIÓN

(a) Si sumamos los pesos atómicos de los átomos en la sacarosa, encontramos que el peso formular es de 342.0 uma:

$$\begin{aligned} 12 \text{ átomos de C} &= 12(12.0 \text{ uma}) = 144.0 \text{ uma} \\ 22 \text{ átomos de H} &= 22(1.0 \text{ uma}) = 22.0 \text{ uma} \\ 11 \text{ átomos de O} &= 11(16.0 \text{ uma}) = \underline{176.0 \text{ uma}} \\ & \qquad 342.0 \text{ uma} \end{aligned}$$

(b) Si una fórmula química tiene paréntesis, el subíndice que se encuentra afuera es un multiplicador para todos los átomos de adentro. Por lo tanto, para $Ca(NO_3)_2$, tenemos

$$\begin{aligned} 1 \text{ átomo de Ca} &= 1(40.1 \text{ uma}) = 40.1 \text{ uma} \\ 2 \text{ átomos de N} &= 2(14.0 \text{ uma}) = 28.0 \text{ uma} \\ 6 \text{ átomos de O} &= 6(16.0 \text{ uma}) = \underline{96.0 \text{ uma}} \\ & \qquad 164.1 \text{ uma} \end{aligned}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el peso formular de **(a)** $Al(OH)_3$ y **(b)** CH_3OH.
Respuestas: **(a)** 78.0 uma, **(b)** 32.0 uma.

Composición porcentual de fórmulas

En ocasiones, debemos calcular la *composición porcentual* de un compuesto; es decir, el porcentaje en masa con el que contribuye cada elemento a la sustancia. Por ejemplo, para verificar la pureza de un compuesto, podemos comparar la composición porcentual calculada de la sustancia con la que encontramos experimentalmente. Por ejemplo, los químicos forenses medirán la composición porcentual de un polvo blanco desconocido y lo compararán con las composiciones porcentuales del azúcar, sal o cocaína para identificar el polvo. El cálculo de la composición porcentual es sencillo y directo si se conoce la fórmula química. El cálculo depende del peso formular de la sustancia, del peso atómico del elemento en cuestión y del número de átomos de ese elemento en la fórmula química:

$$\% \text{ del elemento} = \frac{\begin{pmatrix}\text{número de átomos} \\ \text{del elemento}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{peso atómico} \\ \text{del elemento}\end{pmatrix}}{\text{peso formular del compuesto}} \times 100\% \qquad [3.10]$$

EJERCICIO RESUELTO 3.6 | Cómo calcular la composición porcentual

Calcule el porcentaje de carbono, hidrógeno y oxígeno (en masa) de $C_{12}H_{22}O_{11}$.

SOLUCIÓN

Analicemos este ejercicio utilizando los pasos para resolver problemas del recuadro que aparece en la siguiente página, "Estrategias en química: Resolución de problemas".

Análisis: Se nos proporciona una fórmula química, $C_{12}H_{22}O_{11}$, y se nos pide que calculemos el porcentaje en masa de sus elementos componentes (C, H y O).

Estrategia: Podemos utilizar la ecuación 3.10 y consultar la tabla periódica para obtener el peso atómico de cada elemento componente. Primero utilizamos los pesos atómicos para determinar el peso formular del compuesto (en el Ejercicio resuelto 3.5, calculamos el peso formular de $C_{12}H_{22}O_{11}$, 342.0 uma). Entonces debemos realizar tres cálculos, uno para cada elemento.

Resolución: Si utilizamos la ecuación 3.10, tenemos

$$\%\text{C} = \frac{(12)(12.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 42.1\%$$

$$\%\text{H} = \frac{(22)(1.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 6.4\%$$

$$\%O = \frac{(11)(16.0 \text{ uma})}{342.0 \text{ uma}} \times 100\% = 51.5\%$$

Comprobación: Los porcentajes de los elementos individuales deben sumar 100%, lo que sucede en este caso. Pudimos haber usado más cifras significativas para nuestros pesos atómicos, para obtener más cifras significativas a nuestra composición porcentual, pero nos apegamos a la regla sugerida de redondear los pesos atómicos a una cifra después del punto decimal.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el porcentaje de nitrógeno en masa en el $Ca(NO_3)_2$.
Respuesta: 17.1%.

3.4 EL NÚMERO DE AVOGADRO Y EL MOL

Incluso las muestras más pequeñas que manejamos en el laboratorio contienen enormes cantidades de átomos, iones o moléculas. Por ejemplo, una cucharilla de agua (aproximadamente 5 mL) contiene 2×10^{23} moléculas de agua, un número tan grande que casi resulta imposible de entender. Por lo tanto, los químicos idearon una unidad especial de conteo para describir números tan grandes de átomos o moléculas.

En la vida cotidiana utilizamos unidades de conteo como una docena (12 objetos) y una gruesa (144 objetos) para manejar cantidades relativamente grandes. En química, la unidad para manejar el número de átomos, iones o moléculas de una muestra de tamaño común es el **mol**.* Un mol es la cantidad de materia que contiene tantos objetos (átomos, moléculas o cualquier objeto a considerar) como el número de átomos en exactamente 12 g de ^{12}C isotópicamente puro. Mediante experimentos los científicos determinaron que este número era 6.0221421×10^{23}. Los científicos llaman a este número el **número de Avogadro**, en honor al científico italiano Amedeo Avogadro (1776-1856). El número de Avogadro tiene el símbolo N_A, el cual generalmente redondeamos a 6.02×10^{23} mol^{-1}. La unidad mol^{-1} ("mol inversa" o "por mol") nos recuerda que hay 6.02×10^{23} objetos por un mol. Un mol de átomos, un mol de moléculas o un mol de cualquier otra cosa contiene el número de Avogadro de estos objetos:

$$1 \text{ mol de átomos de } ^{12}C = 6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de } ^{12}C$$

$$1 \text{ mol de moléculas de } H_2O = 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } H_2O$$

$$1 \text{ mol de iones } NO_3^- = 6.02 \times 10^{23} \text{ iones } NO_3^-$$

Estrategias en química RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

La clave para tener éxito en la resolución de problemas es la práctica. Si practica, comprobará que puede mejorar sus habilidades mediante los siguientes pasos:

Paso 1: Analice el problema. Lea el problema con cuidado para comprenderlo. ¿Qué es lo que dice? Esquematice o haga un diagrama que le ayude a visualizar el problema. Anote tanto los datos que le proporcionan, como la cantidad que tiene que obtener (la incógnita).

Paso 2: Desarrolle una estrategia para resolver el problema. Considere las posibles rutas entre la información dada y la incógnita. ¿Qué principios o ecuaciones relacionan los datos conocidos con la incógnita? Observe que algunos datos podrían no encontrarse de manera explícita en el problema; tal vez se espera que conozca ciertas cantidades (como el número de Avogadro) o que los busque en tablas (como los pesos atómicos). Observe también que su estrategia podría involucrar un solo paso o una serie de pasos con respuestas intermedias.

Paso 3: Resuelva el problema. Utilice la información conocida y las ecuaciones o relaciones adecuadas para resolver la incógnita. El análisis dimensional (Sección 1.6) es una herramienta muy útil para resolver una gran cantidad de problemas. Sea cuidadoso con las cifras significativas, signos y unidades.

Paso 4: Compruebe la solución. Lea el problema otra vez para tener la seguridad de que encontró todas las soluciones que le pide el problema. ¿Su respuesta tiene sentido? Es decir, ¿la respuesta es demasiado grande o pequeña, o es aproximada? Por último, ¿las unidades y las cifras significativas son correctas?

**El término* mol *proviene de la palabra latina* moles, *que significa "una masa". El término* molécula *es el diminutivo de esta palabra, y significa "una masa pequeña".*

El número de Avogadro es tan grande que es difícil imaginarlo. Si esparciéramos 6.02×10^{23} canicas sobre toda la superficie terrestre, se produciría una capa continua de aproximadamente 3 millas de espesor. Si colocáramos un número de Avogadro de monedas de un centavo en línea recta, lado a lado, rodearían la Tierra 300 billones de veces (3×10^{14}).

EJERCICIO RESUELTO 3.7 | Estimación del número de átomos

Sin utilizar una calculadora, acomode las siguientes muestras en orden creciente de número de átomos de carbono: 12 g de ^{12}C, 1 mol de C_2H_2, 9×10^{23} moléculas de CO_2.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporcionan las cantidades de diferentes sustancias expresadas en gramos, moles y número de moléculas, y se nos pide acomodar las muestras en orden creciente de átomos de C.

Estrategia: Para determinar el número de átomos de C de cada muestra, debemos convertir 12 g de ^{12}C, 1 mol de C_2H_2 y 9×10^{23} moléculas de CO_2, a número de átomos de C. Para realizar estas conversiones, utilizamos la definición de mol y del número de Avogadro.

Resolución: Un mol se define como la cantidad de materia que contiene tantas unidades de materia como de átomos de C en exactamente 12 g de ^{12}C. Por lo tanto, 12 g de ^{12}C contienen 1 mol de átomos de C (es decir, 6.02×10^{23} átomos de C). Un mol de C_2H_2 contiene 6×10^{23} moléculas de C_2H_2. Debido a que hay dos átomos de C en cada molécula de C_2H_2, esta muestra contiene 12×10^{23} átomos. Debido a que cada molécula de CO_2 contiene un átomo de C, la muestra de CO_2 contiene 9×10^{23} átomos de C. Por lo tanto, el orden es 12 g ^{12}C (6×10^{23} átomos de C) $<$ 9×10^{23} moléculas de CO_2 (9×10^{23} átomos de C) $<$ 1 mol de C_2H_2 (12×10^{23} átomos de C).

Comprobación: Podemos verificar nuestros resultados comparando el número de moles de átomos de C en cada muestra, ya que el número de moles es proporcional al número de átomos. Entonces, 12 g de ^{12}C es 1 mol de C; 1 mol de C_2H_2 contiene 2 moles de C, y 9×10^{23} moléculas de CO_2 contienen 1.5 mol de C, lo que da el mismo orden mostrado arriba: 12 g de ^{12}C (1 mol de C) $<$ 9×10^{23} moléculas de CO_2 (1.5 moles de C) $<$ 1 mol de C_2H_2 (2 moles de C).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Sin utilizar una calculadora, acomode las siguientes muestras en orden creciente de número de átomos de O: 1 mol de H_2O, 1 mol de CO_2, 3×10^{23} moléculas de O_3.

Respuesta: 1 mol de H_2O (6×10^{23} átomos de O) $<$ 3×10^{23} moléculas de O_3 (9×10^{23} átomos de O) $<$ 1 mol de CO_2 (12×10^{23} átomos de O).

EJERCICIO RESUELTO 3.8 | Conversión de moles a número de átomos

Calcule el número de átomos de H en 0.350 moles de $C_6H_{12}O_6$.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona tanto la cantidad de una sustancia (0.350 moles) como su fórmula química ($C_6H_{12}O_6$). La incógnita es el número de átomos de H en la muestra.

Estrategia: El número de Avogadro proporciona el factor de conversión entre el número de moles de $C_6H_{12}O_6$ y el número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$. Una vez que sabemos el número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$, podemos utilizar la fórmula química, la cual nos indica que cada molécula de $C_6H_{12}O_6$ contiene 12 átomos de H. Entonces, convertimos los moles de $C_6H_{12}O_6$ a moléculas de $C_6H_{12}O_6$, y después determinamos el número de átomos de H a partir del número de moléculas de $C_6H_{12}O_6$:

$$\text{Moles de } C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \text{moléculas de } C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \text{átomos de H}$$

Resolución:

$$\begin{aligned}\text{Átomos de H} &= (0.350 \text{ mol } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } C_6H_{12}O_6}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{12 \text{ átomos de H}}{1 \text{ molécula de } C_6H_{12}O_6}\right)\\ &= 2.53 \times 10^{24} \text{ átomos de H}\end{aligned}$$

Comprobación: La magnitud de nuestra respuesta es razonable. Es un número grande, de alrededor de la magnitud del número de Avogadro. También podemos hacer el siguiente cálculo aproximado: si multiplicamos $0.35 \times 6 \times 10^{23}$ obtenemos aproximadamente 2×10^{23} moléculas. Si multiplicamos este resultado por 12 obtenemos $24 \times 10^{23} = 24 \times 10^{24}$ átomos de H, lo que concuerda con el cálculo anterior más detallado. Debido a que se nos pide el número de átomos de H, las unidades de nuestra respuesta son correctas. Los datos proporcionados tienen tres cifras significativas, por lo que nuestra respuesta tiene tres cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos átomos de oxígeno hay en **(a)** 0.25 moles de $Ca(NO_3)_2$ y **(b)** 1.50 moles de carbonato de sodio?

Respuestas: **(a)** 9.0×10^{23}, **(b)** 2.71×10^{24}.

Masa molar

Una docena (12) es el mismo número si tenemos una docena de huevos o una docena de elefantes. Sin embargo, resulta claro que una docena de huevos no tiene la misma masa que una docena de elefantes. De forma similar, un mol siempre es el *mismo número* (6.02×10^{23}), pero 1 mol de diferentes sustancias tendrá *masas diferentes*. Por ejemplo, compare 1 mol de ^{12}C con 1 mol de ^{24}Mg. Un solo átomo de ^{12}C tiene una masa de 12 uma, mientras que un solo átomo de ^{24}Mg tiene el doble, 24 uma (dos cifras significativas). Debido a que un mol siempre tiene el mismo número de partículas, un mol de ^{24}Mg debe tener el doble de masa que un mol de ^{12}C. Como un mol de ^{12}C tiene una masa de 12 g (por definición), entonces un mol de ^{24}Mg debe tener una masa de 24 g. Este ejemplo ilustra una regla general que relaciona la masa de un átomo con la masa del número de Avogadro (1 mol) de estos átomos: *la masa de un solo átomo de un elemento (en uma) es numéricamente igual a la masa (en gramos) de 1 mol de ese elemento*. Esta afirmación es verdadera, independientemente del elemento:

1 átomo de ^{12}C tiene una masa de 12 uma $\Rightarrow$ 1 mol ^{12}C tiene una masa de 12 g

1 átomo de Cl tiene un peso atómico de 35.5 uma $\Rightarrow$ 1 mol de Cl tiene una masa de 35.5 g

1 átomo de Au tiene un peso atómico de 197 uma $\Rightarrow$ 1 mol de Au tiene una masa de 197 g

Observe que cuando tratamos con un isótopo particular de un elemento, utilizamos la masa de ese isótopo; de lo contrario, utilizamos el peso atómico (la masa atómica promedio) del elemento. ∞ (Sección 2.4)

Para otras clases de sustancias existe la misma relación numérica entre el peso formular (en uma) y la masa (en gramos) de un mol de esa sustancia:

1 molécula de H_2O tiene una masa de 18.0 uma $\Rightarrow$ 1 mol de H_2O tiene una masa de 18.0 g

1 ion NO_3^- tiene una masa de 62.0 uma $\Rightarrow$ 1 mol de NO_3^- tiene una masa de 62.0 g

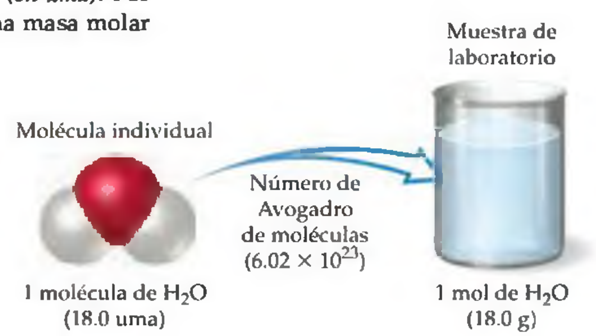
1 unidad de NaCl tiene una masa de 58.5 uma $\Rightarrow$ 1 mol de NaCl tiene una masa de 58.5 g

La figura 3.8 ▼ ilustra la relación entre la masa de una sola molécula de H_2O y la de un mol de H_2O.

PIÉNSELO UN POCO

(a) ¿Qué tiene más masa, un mol de agua (H_2O) o un mol de glucosa ($C_6H_{12}O_6$)?
(b) ¿Qué contiene más moléculas, un mol de agua o un mol de glucosa?

La masa en gramos de un mol de una sustancia (es decir, la masa en gramos por mol) se conoce como **masa molar** de la sustancia. *La masa molar (en g/mol) de cualquier sustancia siempre es numéricamente igual a su peso formular (en uma)*. Por ejemplo, la sustancia NaCl tiene un peso formular de 58.5 uma, y una masa molar



▶ **Figura 3.8 Comparación de la masa de 1 molécula de H_2O y 1 mol de H_2O.** Observe que ambas masas tienen el mismo número, pero tienen diferentes unidades (18.0 uma comparado con 18.0 g), lo que representa la gran diferencia en masa.

TABLA 3.2 ■ Relaciones molares

Nombre de la sustancia	Fórmula	Peso formular (uma)	Masa molar (g/mol)	Número y tipo de partículas en un mol
Nitrógeno atómico	N	14.0	14.0	6.02×10^{23} átomos de N
Nitrógeno molecular	N_2	28.0	28.0	6.02×10^{23} moléculas de N_2 $2(6.02 \times 10^{23})$ átomos de N
Plata	Ag	107.9	107.9	6.02×10^{23} átomos de Ag
Iones plata	Ag^+	107.9[a]	107.9	6.02×10^{23} iones Ag^+
Cloruro de bario	$BaCl_2$	208.2	208.2	6.02×10^{23} unidades $BaCl_2$ 6.02×10^{23} iones de Ba^{2+} $2(6.02 \times 10^{23})$ iones de Cl^-

[a]Recuerde que el electrón tiene una masa despreciable; por lo tanto, los iones y átomos tienen en esencia la misma masa.

▲ **Figura 3.9 Un mol de un sólido, un líquido y un gas.** Un mol de NaCl, el sólido, tiene una masa de 58.45 g. Un mol de H_2O, el líquido, tiene una masa de 18.0 g y ocupa un volumen de 18.0 mL. Un mol de O_2 el gas, tiene una masa de 32.0 g, y llena un globo cuyo diámetro es de 35 cm.

de 58.5 g/mol. Otros ejemplos de relaciones molares aparecen en la tabla 3.2 ▲. La figura 3.9 ◀ muestra cantidades de 1 mol de diversas sustancias comunes.

Las entradas de la tabla 3.2 para el N y el N_2 muestran la importancia de establecer exactamente la forma química de una sustancia cuando se usa el concepto de mol. Suponga que lee que 1 mol de nitrógeno se produce en una reacción particular. Podría interpretar esta afirmación como 1 mol de átomos de nitrógeno (14.0 g). Sin embargo, a menos que se indique lo contrario, lo que probablemente se quiso decir es 1 mol de moléculas de nitrógeno, N_2 (28.0 g), ya que N_2 es la forma química más común del elemento. Para evitar ambigüedades, es importante indicar de manera explícita la forma química en estudio. Al utilizar la fórmula química N_2 evitamos ambigüedades.

EJERCICIO RESUELTO 3.9 | Cómo calcular la masa molar

¿Cuál es la masa en gramos de 1.000 mol de glucosa, $C_6H_{12}O_6$?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la fórmula química y se nos pide determinar su masa molar.

Estrategia: La masa molar de una sustancia se calcula sumando los pesos atómicos de sus átomos componentes.

Resolución:

$$\begin{aligned} 6 \text{ átomos de C} &= 6(12.0 \text{ uma}) = 72.0 \text{ uma} \\ 12 \text{ átomos de H} &= 12(1.0 \text{ uma}) = 12.0 \text{ uma} \\ 6 \text{ átomos de O} &= 6(16.0 \text{ uma}) = \underline{96.0 \text{ uma}} \\ & \qquad\qquad\qquad\quad 180.0 \text{ uma} \end{aligned}$$

Debido a que la glucosa tiene un peso formular de 180.0 uma, un mol de esta sustancia tiene una masa de 180.0 g. En otras palabras, la $C_6H_{12}O_6$ tiene una masa molar de 180.0 g/mol.

Comprobación: La magnitud de nuestra respuesta parece razonable, y g/mol es la unidad adecuada para la masa molar.

Comentario: A la glucosa en ocasiones se le llama dextrosa. También se conoce como azúcar de la sangre, la glucosa se encuentra bastante en la naturaleza, ya que está presente en la miel y las frutas. Otros tipos de azúcares se utilizan como alimento y se convierten en glucosa en el estómago o hígado antes de que nuestro cuerpo la utilice como fuente de energía. Ya que la glucosa no requiere conversión alguna, con frecuencia se aplica vía intravenosa a los pacientes que requieren nutrición inmediata. Las personas que padecen de diabetes, deben dar un seguimiento cuidadoso a la cantidad de glucosa de su cuerpo (vea el recuadro "La química y la vida" de la sección 3.6).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la masa molar del $Ca(NO_3)_2$.
Respuesta: 164.1 g/mol.

Interconversión de masas y moles

Las conversiones de masa a moles y de moles a masa con frecuencia se realizan en los cálculos que involucran el concepto de mol. Estos cálculos se simplifican utilizando el análisis dimensional, como muestran los Ejercicios resueltos 3.10 y 3.11.

EJERCICIO RESUELTO 3.10 | Conversión de gramos a moles

Calcule el número de moles de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 5.380 g de $C_6H_{12}O_6$.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona el número de gramos de una sustancia y su fórmula química, y se nos pide calcular el número de moles.

Estrategia: La masa molar de una sustancia proporciona el factor para convertir gramos a moles. La masa molar de $C_6H_{12}O_6$ es 180.0 g/mol (Ejercicio resuelto 3.9).

Resolución: Al utilizar 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ = 180.0 g de $C_6H_{12}O_6$ para escribir el factor de conversión adecuado, tenemos

$$\text{Moles } C_6H_{12}O_6 = (5.380\text{ g } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1\text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0\text{ g } C_6H_{12}O_6}\right) = 0.02989\text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

Comprobación: Ya que 5.380 g es menor que la masa molar, una respuesta razonable es menor que un mol. Las unidades de nuestra respuesta (mol) son adecuadas. Los datos originales tienen cuatro cifras significativas, por lo que nuestra respuesta tiene cuatro cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántas moles de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) hay en 508 g de $NaHCO_3$?
Respuesta: 6.05 moles de $NaHCO_3$.

EJERCICIO RESUELTO 3.11 | Conversión de moles a gramos

Calcule la masa, en gramos, de 0.433 moles de nitrato de calcio.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos el número de moles y el nombre de una sustancia, y se nos pide calcular el número de gramos en la muestra.

Estrategia: Para convertir moles a gramos, necesitamos la masa molar, la cual podemos calcular a través de la fórmula química y los pesos atómicos.

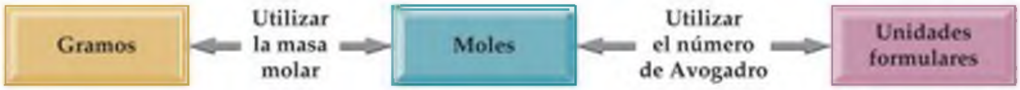
Resolución: Como el ion calcio es Ca^{2+} y el ion nitrato es NO^{3-}, el nitrato de calcio es $Ca(NO_3)_2$. Si sumamos los pesos atómicos de los elementos del compuesto obtenemos un peso formular de 164.1 uma. Al utilizar 1 mol de $Ca(NO_3)_2$ = 164.1 g de $Ca(NO_3)_2$ para escribir el factor de conversión adecuado, tenemos

$$\text{Gramos de } Ca(NO_3)_2 = (0.433\text{ mol } Ca(NO_3)_2)\left(\frac{164.1\text{ g } Ca(NO_3)_2}{1\text{ mol } Ca(NO_3)_2}\right) = 71.1\text{ g } Ca(NO_3)_2$$

Comprobación: El número de moles es menor que 1, por lo que el número de gramos debe ser menor que la masa molar, 164.1 g. Si utilizamos números redondeados para un estimado, tenemos $0.5 \times 150 = 75$ g. La magnitud de nuestra respuesta es razonable. Tanto las unidades (g) como el número de cifras significativas (3), son correctas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la masa, en gramos, de **(a)** 6.33 moles de $NaHCO_3$, y **(b)** 3.0×10^{-5} moles de ácido sulfúrico?
Respuestas: **(a)** 532 g, **(b)** 2.9×10^{-3} g.



▶ **Figura 3.10 Procedimiento para interconvertir la masa y el número de unidades formulares de una sustancia.** El número de moles de la sustancia está en el centro del cálculo; por lo tanto, el concepto de mol puede considerarse como el puente entre la masa de una sustancia, expresada en gramos, y el número de unidades formulares.

Interconversión de masas y números de partículas

El concepto de mol proporciona el puente entre la masa y el número de partículas. Para ilustrar cómo podemos interconvertir masa y número de partículas, calculemos el número de átomos de cobre en una moneda antigua de cobre de 1 centavo. Tal moneda pesa alrededor de 3 g, y asumiremos que es 100% de cobre:

$$\text{Átomos de Cu} = (3\ \text{g Cu})\left(\frac{1\ \text{mol Cu}}{63.5\ \text{g Cu}}\right)\left(\frac{6.02 \times 10^{23}\ \text{átomos de Cu}}{1\ \text{mol Cu}}\right)$$
$$= 3 \times 10^{22}\ \text{átomos de Cu}$$

Redondeamos nuestra respuesta a una cifra significativa porque utilizamos sólo una cifra significativa para la masa de la moneda. Observe cómo el análisis dimensional (Sección 1.6) proporciona una ruta sencilla de los gramos al número de átomos. La masa molar y el número de Avogadro se utilizan como factores de conversión para convertir gramos → moles → átomos. Observe también que nuestra respuesta es un número muy grande. Siempre que calcule el número de átomos, moléculas o iones de una muestra de materia cualquiera, puede esperar que la respuesta sea muy grande. En contraste, el número de moles de la muestra generalmente será mucho más pequeña, con frecuencia menor que 1. El procedimiento general para interconvertir masa y número de unidades formulares (átomos, moléculas, iones o lo que sea que represente la fórmula química) de una sustancia se resume en la figura 3.10 ▲.

EJERCICIO RESUELTO 3.12 | Cálculo del número de moléculas y el número de átomos, a partir de la masa

(a) ¿Cuántas moléculas de glucosa hay en 5.23 g de $C_6H_{12}O_6$? **(b)** ¿Cuántos átomos de oxígeno hay en esta muestra?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona el número de gramos y la fórmula química, y se nos pide calcular (a) el número de moléculas, y (b) el número de átomos de O en la muestra.

(a) Estrategia: La estrategia para determinar el número de moléculas en una cantidad dada de sustancia se resume en la figura 3.10. Debemos convertir 5.23 g de $C_6H_{12}O_6$ a moles de $C_6H_{12}O_6$, lo que después podemos convertir a moléculas de $C_6H_{12}O_6$. La primera conversión utiliza la masa molar de $C_6H_{12}O_6$: 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ = 180.0 g de $C_6H_{12}O_6$. La segunda conversión utiliza el número de Avogadro.

Resolución:

Moléculas de $C_6H_{12}O_6$

$$= (5.23\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180.0\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{6.02 \times 10^{23}\ \text{moléculas de}\ C_6H_{12}O_6}{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}\right)$$
$$= 1.75 \times 10^{22}\ \text{moléculas de}\ C_6H_{12}O_6$$

Comprobación: La magnitud de la respuesta es razonable. Debido a que la masa con que empezamos es menor que un mol, debe tener menos de 6.02×10^{23} moléculas. Podemos hacer una estimación aproximada de la respuesta: $5/200 = 2.5 \times 10^{-2}$ mol; $2.5 \times 10^{-2} \times 6 \times 10^{23} = 15 \times 10^{21} = 1.5 \times 10^{22}$ moléculas. Las unidades (moléculas) y las cifras significativas (tres) son adecuadas.

(b) Estrategia: Para determinar el número de átomos de O, utilizamos el hecho de que hay seis átomos de O en cada molécula de $C_6H_{12}O_6$. Por lo tanto, si multiplicamos el número de moléculas $C_6H_{12}O_6$ por el factor (6 átomos de O/1 molécula de $C_6H_{12}O_6$) obtenemos el número de átomos de O.

Resolución:

$$\text{Átomos de O} = (1.75 \times 10^{22}\ \text{moléculas de}\ C_6H_{12}O_6)\left(\frac{6\ \text{átomos de O}}{1\ \text{molécula de}\ C_6H_{12}O_6}\right)$$
$$= 1.05 \times 10^{23}\ \text{átomos de O}$$

Comprobación: La respuesta es simplemente 6 veces tan grande como la respuesta del inciso (a). El número de cifras significativas (tres) y las unidades (átomos de O) son correctas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Cuántas moléculas de ácido nítrico hay en 4.20 g de HNO_3? **(b)** ¿Cuántos átomos de O hay en esta muestra?
Respuestas: **(a)** 4.01×10^{22} moléculas de HNO_3, **(b)** 1.20×10^{23} átomos de O.

3.5 FÓRMULAS EMPÍRICAS A PARTIR DEL ANÁLISIS

Como vimos en la sección 2.6, la fórmula empírica de una sustancia nos dice el número relativo de átomos de cada uno de los elementos que contiene. La fórmula empírica H_2O muestra que el agua contiene dos átomos de H por uno de O. Esta relación también se aplica en el nivel molar: 1 mol de H_2O contiene 2 moles de átomos de H y 1 mol de átomos de O. A la inversa, *la relación del número de moles de cada elemento en un compuesto, proporciona los subíndices de la fórmula empírica del compuesto.* De esta forma, el concepto de mol proporciona un medio para calcular fórmulas empíricas de sustancias químicas, como muestran los siguientes ejemplos.

El mercurio y el cloro se combinan para formar un compuesto que es 73.9% de mercurio y 26.1% de cloro, en masa. Esto significa que si tuviéramos una muestra de 100.0 g del sólido, ésta contendría 73.9 g de mercurio (Hg) y 26.1 g de cloro (Cl). En problemas de este tipo, podemos utilizar cualquier tamaño de muestra, pero para simplificar el cálculo de la masa a partir de un porcentaje utilizamos por lo general 100.0 g. Si utilizamos los pesos atómicos de los elementos para obtener las masas molares, podemos calcular el número de moles de cada elemento en la muestra:

$$(73.9\ \cancel{\text{g Hg}})\left(\frac{1\text{ mol Hg}}{200.6\ \cancel{\text{g Hg}}}\right) = 0.368\text{ mol Hg}$$
$$(26.1\ \cancel{\text{g Cl}})\left(\frac{1\text{ mol Cl}}{35.5\ \cancel{\text{g Cl}}}\right) = 0.735\text{ mol Cl}$$

Después dividimos el número más grande de moles (0.735) entre el más pequeño (0.368) para obtener una relación molar Cl:Hg de 1.99:1:

$$\frac{\text{moles de Cl}}{\text{moles de Hg}} = \frac{0.735\text{ mol Cl}}{0.368\text{ mol Hg}} = \frac{1.99\text{ mol Cl}}{1\text{ mol Hg}}$$

Debido a errores experimentales, es posible que los resultados no produzcan números enteros en las relaciones de moles. El número 1.99 es muy cercano a 2, por lo que podemos concluir con confianza que la fórmula empírica del compuesto es $HgCl_2$. La fórmula empírica es correcta, ya que sus subíndices son los números enteros más pequeños que expresan las *relaciones* de átomos presentes en el compuesto. (Sección 2.6) El procedimiento general para determinar fórmulas empíricas se describe en la figura 3.11▼.

▲ **Figura 3.11 Procedimiento para calcular una fórmula empírica, a partir de su composición porcentual.** La parte central del cálculo es determinar el número de moles de cada elemento en el compuesto. El procedimiento también se resume como "porcentaje a masa, masa a moles, dividir entre el más pequeño, multiplicar para obtener el entero".

EJERCICIO RESUELTO 3.13 | **Cálculo de una fórmula empírica**

El ácido ascórbico (vitamina C) contiene 40.92% de C, 4.58% de H y 54.50% de O en masa. ¿Cuál es la fórmula empírica del ácido ascórbico?

SOLUCIÓN

Análisis: Vamos a determinar la fórmula empírica de un compuesto a partir de los porcentajes en masa de sus elementos.

Estrategia: La estrategia para determinar la fórmula empírica involucra los tres pasos dados en la figura 3.11.

Resolución: *Primero*, por simplicidad asumimos que tenemos exactamente 100 g de material (aunque cualquier masa puede utilizarse). Por lo tanto, en 100 g de ácido ascórbico tenemos

40.92 g C, 4.58 g H y 54.50 g O.

Segundo, calculamos el número de moles de cada elemento:

$$\text{Moles de C} = (40.92\text{ g C})\left(\frac{1\text{ mol C}}{12.01\text{ g C}}\right) = 3.407\text{ mol C}$$

$$\text{Moles de H} = (4.58\text{ g H})\left(\frac{1\text{ mol H}}{1.008\text{ g H}}\right) = 4.54\text{ mol H}$$

$$\text{Moles de O} = (54.50\text{ g O})\left(\frac{1\text{ mol O}}{16.00\text{ g O}}\right) = 3.406\text{ mol O}$$

Tercero, determinamos la relación que produzca el número de moles entero más pequeño dividiendo cada número de moles entre el número de moles más pequeño, 3.406:

$$\text{C: } \frac{3.407}{3.406} = 1.000 \qquad \text{H: } \frac{4.54}{3.406} = 1.33 \qquad \text{O: } \frac{3.406}{3.406} = 1.000$$

La relación para el H se aleja mucho de 1 para atribuir la diferencia a un error experimental; de hecho, está bastante cerca de $1\frac{1}{3}$. Esto sugiere que si multiplicamos la relación por 3, obtendremos números enteros:

$$\text{C:H:O} = 3(1:1.33:1) = 3:4:3$$

Las relaciones molares de números enteros nos dan los subíndices de la fórmula empírica. Obteniéndose la siguiente:

$C_3H_4O_3$

Comprobación: Es tranquilizador que los subíndices sean números enteros de tamaño moderado. De lo contrario, no tendríamos muchas bases para juzgar qué tan razonable es nuestra respuesta.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de 5.325 g de benzoato de metilo, un compuesto que se utiliza en la fabricación de perfumes, contiene 3.758 g de carbono, 0.316 g de hidrógeno y 1.251 g de oxígeno. ¿Cuál es la fórmula empírica de esta sustancia?
Respuesta: C_4H_4O.

Fórmula molecular a partir de la fórmula empírica

Para cualquier compuesto, la fórmula obtenida de las composiciones porcentuales siempre es la fórmula empírica. Podemos obtener la fórmula molecular a partir de la fórmula empírica si tenemos el peso molecular o la masa molar del compuesto. *Los subíndices de la fórmula molecular de una sustancia siempre son múltiplos enteros, de los subíndices correspondientes en su fórmula empírica.* ∞ (Sección 2.6) Podemos encontrar este múltiplo si comparamos el peso formular empírico con el peso molecular:

$$\text{Múltiplo entero} = \frac{\text{peso molecular}}{\text{peso formular empírico}} \qquad [3.11]$$

Por ejemplo, en el Ejercicio resuelto 3.13, la fórmula empírica del ácido ascórbico se determinó como $C_3H_4O_3$, lo que da un peso formular empírico de 3(12.0 uma) + 4(1.0 uma) + 3(16.0 uma) = 88.0 uma. El peso molecular determinado experimentalmente es de 176 uma. Por lo tanto, el peso molecular es 2 veces el peso formular empírico (176/88.0 = 2.00), y la fórmula molecular debe tener el doble de cada tipo de átomo de la fórmula empírica. Como consecuencia, multiplicamos por 2 los subíndices de la fórmula empírica para obtener la fórmula molecular: $C_6H_8O_6$.

EJERCICIO RESUELTO 3.14 | Cómo determinar una fórmula molecular

El mesitileno, un hidrocarburo que se encuentra en pequeñas cantidades en el petróleo crudo, tiene una fórmula empírica de C_3H_4. El peso molecular determinado experimentalmente para esta sustancia es de 121 uma. ¿Cuál es la fórmula molecular del mesitileno?

SOLUCIÓN

Análisis: Conocemos la fórmula empírica y el peso molecular, y se nos pide determinar la fórmula molecular.

Estrategia: Los subíndices de la fórmula molecular de un compuesto son múltiplos enteros de los subíndices de su fórmula empírica. Para encontrar el múltiplo adecuado, debemos comparar el peso molecular con el peso formular de la fórmula empírica.

Resolución: Primero calculamos el peso formular de la fórmula empírica, C_3H_4:

$$3(12.0 \text{ uma}) + 4(1.0 \text{ uma}) = 40.0 \text{ uma}$$

Después dividimos el peso molecular entre el peso formular empírico para obtener el múltiplo que emplearemos para multiplicar los subíndices de C_3H_4:

$$\frac{\text{Peso molecular}}{\text{Peso formular empírico}} = \frac{121}{40.0} = 3.02$$

Sólo las relaciones con números enteros tienen sentido físico, ya que debemos tratar con átomos enteros. En este caso, el 3.02 podría resultar de un pequeño error experimental en el peso molecular. Por lo tanto, multiplicamos por 3 cada subíndice de la fórmula empírica para obtener la fórmula molecular: C_9H_{12}.

Comprobación: Podemos confiar en el resultado porque al dividir el peso molecular entre el peso formular casi obtenemos un número entero.

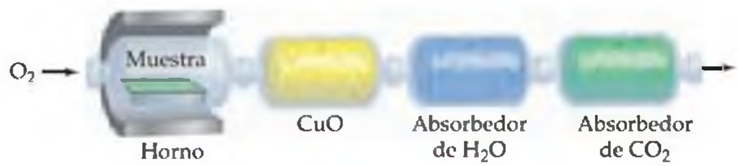
EJERCICIO DE PRÁCTICA

El etilenglicol, la sustancia utilizada en el anticongelante para automóviles, se compone de 38.7% de C, 9.7% de H y 51.6% de O en masa. Su masa molar es 62.1 g/mol. **(a)** ¿Cuál es la fórmula empírica del etilenglicol? **(b)** ¿Cuál es su fórmula molecular?
Respuestas: **(a)** CH_3O, **(b)** $C_2H_6O_2$.

Análisis por combustión

La fórmula empírica de un compuesto se basa en experimentos que dan el número de moles de cada elemento en una muestra del compuesto. La palabra "empírico" significa "basado en la observación y la experimentación". Los químicos han ideado varias técnicas experimentales para determinar fórmulas empíricas. Una de ellas es el análisis por combustión, la cual se utiliza para compuestos que contienen principalmente carbono e hidrógeno como sus elementos componentes.

Cuando un compuesto que contiene carbono e hidrógeno arde por completo en un aparato como el que muestra la figura 3.12 ▶, el carbono del compuesto se convierte en CO_2, y el hidrógeno en H_2O. ∞ (Sección 3.2) Las cantidades producidas de CO_2 y H_2O se determinan midiendo el incremento en la masa de los absorbedores de CO_2 y de H_2O. A partir de las masas de CO_2 y H_2O podemos calcular el número de moles de C y H en el compuesto original y, por lo tanto, la fórmula empírica. Si hay un tercer elemento presente en el compuesto, su masa puede determinarse restando las masas de C y H de la masa original del compuesto. El Ejercicio resuelto 3.15 ilustra cómo determinar la fórmula empírica de un compuesto que contiene C, H y O.



▲ Figura 3.12 **Aparato para determinar los porcentajes de carbono e hidrógeno en un compuesto.** El compuesto arde para formar CO_2 y H_2O. El óxido de cobre ayuda a oxidar pequeñas cantidades de carbono y de monóxido de carbono para formar dióxido de carbono, y para oxidar el hidrógeno y formar agua.

EJERCICIO RESUELTO 3.15 | **Cómo determinar una fórmula empírica a través del análisis por combustión**

El alcohol isopropílico, una sustancia que se vende como alcohol para fricciones, se compone de C, H y O. La combustión de 0.255 g de alcohol isopropílico produce 0.561 g de CO_2 y 0.306 g de H_2O. Determine la fórmula empírica del alcohol isopropílico.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos indicó que el alcohol isopropílico contiene átomos de C, H y O, y tenemos las cantidades de CO_2 y H_2O producidas cuando una cantidad dada de alcohol arde. Debemos utilizar esta información para determinar la fórmula empírica del alcohol isopropílico, para lo cual se requiere que calculemos el número de moles de C, H y O en la muestra.

Estrategia: Podemos utilizar el concepto de mol para calcular el número de gramos de C presentes en el CO_2, y el número de gamos de H presentes en el H_2O. Estos montos son las cantidades de C y H presentes en el alcohol isopropílico antes de la combustión. El número de gramos de O en el compuesto es igual a la masa del alcohol isopropílico menos la suma de las masas de C y H. Una vez que tenemos el número de gramos de C, H y O en la muestra, podemos proceder como en el Ejercicio resuelto 3.13. Podemos calcular el número de moles de cada elemento y determinar la relación molar, la cual nos proporciona los subíndices de la fórmula empírica.

Resolución: Para calcular el número de gramos de C, primero utilizamos la masa molar del CO_2, 1 mol de CO_2 = 44.0 g de CO_2, para convertir gramos de CO_2 a moles de CO_2. Debido a que cada molécula de CO_2 sólo tiene 1 átomo de C, hay 1 mol de átomos de C por mol de moléculas de CO_2. Este hecho nos permite convertir las moles de CO_2 a moles de C. Por último, utilizamos la masa molar del C, 1 mol de C = 12.0 g de C, para convertir moles de C a gramos de C. Al combinar estos tres factores de conversión, tenemos

$$\text{Gramos de C} = (0.561\ \text{g}\ CO_2)\left(\frac{1\ \text{mol}\ CO_2}{44.0\ \text{g}\ CO_2}\right)\left(\frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ CO_2}\right)\left(\frac{12.0\ \text{g C}}{1\ \text{mol C}}\right) = 0.153\ \text{g C}$$

El cálculo del número de gramos de H a partir de los gramos de H_2O es similar, aunque debemos recordar que hay 2 moles de átomos de H por 1 mol de moléculas de H_2O:

$$\text{Gramos de H} = (0.306\ \text{g}\ H_2O)\left(\frac{1\ \text{mol}\ H_2O}{18.0\ \text{g}\ H_2O}\right)\left(\frac{2\ \text{mol H}}{1\ \text{mol}\ H_2O}\right)\left(\frac{1.01\ \text{g H}}{1\ \text{mol H}}\right) = 0.0343\ \text{g H}$$

La masa total de la muestra, 0.255 g, es la suma de las masas de C, H y O. Por lo tanto, podemos calcular la masa de O de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\text{Masa de O} &= \text{masa de la muestra} - (\text{masa de C} + \text{masa de H})\\ &= 0.255\ \text{g} - (0.153\ \text{g} + 0.0343\ \text{g}) = 0.068\ \text{g O}\end{aligned}$$

Después calculamos el número de moles de C, H y O en la muestra:

$$\text{Moles de C} = (0.153\ \text{g C})\left(\frac{1\ \text{mol C}}{12.0\ \text{g C}}\right) = 0.0128\ \text{mol C}$$

$$\text{Moles de H} = (0.0343\ \text{g H})\left(\frac{1\ \text{mol H}}{1.01\ \text{g H}}\right) = 0.0340\ \text{mol H}$$

$$\text{Moles de O} = (0.068\ \text{g O})\left(\frac{1\ \text{mol O}}{16.0\ \text{g O}}\right) = 0.0043\ \text{mol O}$$

Para encontrar la fórmula empírica, debemos comparar el número relativo de moles de cada elemento en la muestra. Encontramos el número relativo de moles de cada elemento dividiendo cada número entre el número más pequeño, 0.0043. Entonces, la relación molar de C:H:O obtenida es 2.98:7.91:1.00. Los dos primeros números están muy cerca de los números enteros 3 y 8, lo que nos da la fórmula empírica C_3H_8O.

Comprobación: Los subíndices resultaron números enteros de tamaño moderado, como se esperaba.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) El ácido caproico, al que se debe el desagradable olor de los calcetines sucios, se compone de átomos de C, H y O. La combustión de una muestra de 0.225 g de este compuesto produce 0.512 g de CO_2 y 0.209 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica del ácido caproico? **(b)** El ácido caproico tiene una masa molar de 116 g/mol. ¿Cuál es su fórmula molecular?
Respuestas: **(a)** C_3H_6O, **(b)** $C_6H_{12}O_2$.

PIÉNSELO UN POCO

En el Ejercicio resuelto 3.15, ¿cómo explica el hecho de que las relaciones C:H:O son 2.98:7.91:1.00, en lugar de los enteros exactos 3:8:1?

3.6 INFORMACIÓN CUANTITATIVA A PARTIR DE ECUACIONES BALANCEADAS

En una ecuación química, los coeficientes representan los números relativos de moléculas en una reacción. El concepto de mol nos permite convertir esta información en las masas de las sustancias. Considere la siguiente ecuación balanceada:

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad [3.12]$$

Los coeficientes indican que dos moléculas de H_2 reaccionan con cada molécula de O_2 para formar dos moléculas de H_2O. Entonces, se desprende que los números de moles relativos son idénticos a los números relativos de moléculas:

$2\ H_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\longrightarrow$	$2\ H_2O(l)$
2 moléculas		1 molécula		2 moléculas
$2(6.02 \times 10^{23}$ moléculas)		$1(6.02 \times 10^{23}$ moléculas)		$2(6.02 \times 10^{23}$ moléculas)
2 mol		1 mol		2 mol

Podemos generalizar esta observación para todas las ecuaciones químicas balanceadas: *los coeficientes de una ecuación química balanceada indican tanto el número relativo de moléculas (o unidades formulares) en la reacción, como los números relativos de moles*. La tabla 3.3 ▼ resume un poco más este resultado, y muestra cómo corresponde con la ley de la conservación de la masa. Observe que la masa total de los reactivos (4.0 g + 32.0 g) es igual a la masa total de los productos (36.0 g).

TABLA 3.3 ■ Información de una ecuación química balanceada

Ecuación:	$2\ H_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\longrightarrow$	$2\ H_2O(l)$
Moléculas:	2 moléculas de H_2	+	1 molécula de O_2	$\longrightarrow$	2 moléculas de H_2O
Masa (uma):	4.0 uma H_2	+	32.0 uma O_2	$\longrightarrow$	36.0 uma H_2O
Cantidad (mol):	2 mol H_2	+	1 mol O_2	$\longrightarrow$	2 mol H_2O
Masa (g):	4.0 g H_2	+	32.0 g O_2	$\longrightarrow$	36.0 g H_2O

Las cantidades 2 moles de H_2, 1 mol de O_2 y 2 moles de H_2O, las cuales son proporcionadas por los coeficientes de la ecuación 3.12, se conocen como *cantidades estequiométricamente equivalentes*. La relación entre estas cantidades puede representarse como

$$2\ \text{mol}\ H_2 \simeq 1\ \text{mol}\ O_2 \simeq 2\ \text{mol}\ H_2O$$

donde el símbolo $\simeq$ significa "es estequiométricamente equivalente a". En otras palabras, la ecuación 3.12 muestra 2 moles de H_2 y 1 mol de O_2 que forman 2 moles de H_2O. Estas relaciones estequiométricas pueden utilizarse para convertir entre cantidades de reactivos y productos en una reacción química. Por ejemplo, el número de moles de H_2O producidas a partir de 1.57 moles de O_2 puede calcularse de la siguiente forma:

$$\text{Moles de } H_2O = (1.57\ \cancel{\text{mol}\ O_2})\left(\frac{2\ \text{mol}\ H_2O}{1\ \cancel{\text{mol}\ O_2}}\right) = 3.14\ \text{mol}\ H_2O$$

PIÉNSELO UN POCO

Cuando 1.57 moles de O_2 reaccionan con H_2 para formar H_2O, ¿cuántas moles de H_2 se consumen en el proceso?

Como ejemplo adicional, considere la combustión de butano (C_4H_{10}), el combustible que se encuentra en los encendedores:

$$2\ C_4H_{10}(l) + 13\ O_2(g) \longrightarrow 8\ CO_2(g) + 10\ H_2O(g) \quad [3.13]$$

Calculemos la masa de CO_2 producida cuando se quema 1.00 g de C_4H_{10}. Los coeficientes de la ecuación 3.13 nos indican cómo la cantidad de C_4H_{10} consumida se relaciona con la cantidad de CO_2 producida: 2 moles de $C_4H_{10} \simeq$ 8 moles de CO_2. Para utilizar esta relación debemos utilizar la masa molar del C_4H_{10} para convertir los gramos de C_4H_{10} en moles de C_4H_{10}. Ya que 1 mol de C_4H_{10} = 58.0 g de C_4H_{10}, tenemos

$$\begin{aligned}\text{Moles de } C_4H_{10} &= (1.00\ \text{g}\ \cancel{C_4H_{10}})\left(\frac{1\ \text{mol}\ C_4H_{10}}{58.0\ \text{g}\ \cancel{C_4H_{10}}}\right)\\ &= 1.72 \times 10^{-2}\ \text{mol}\ C_4H_{10}\end{aligned}$$

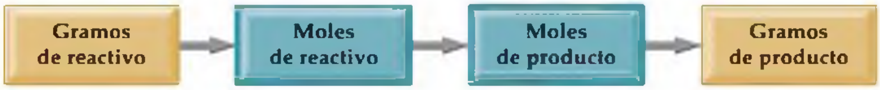
Entonces podemos utilizar el factor estequiométrico de la ecuación balanceada, 2 moles de $C_4H_{10} \simeq$ 8 moles de CO_2, para calcular los moles de CO_2:

$$\begin{aligned}\text{Moles de } CO_2 &= (1.72 \times 10^{-2}\ \cancel{\text{mol}\ C_4H_{10}})\left(\frac{8\ \text{mol}\ CO_2}{2\ \cancel{\text{mol}\ C_4H_{10}}}\right)\\ &= 6.88 \times 10^{-2}\ \text{mol}\ CO_2\end{aligned}$$

Por último, podemos calcular la masa de CO_2, en gramos, utilizando la masa molar de CO_2 (1 mol de CO_2 = 44.0 g de CO_2):

$$\text{Gramos de } CO_2 = (6.88 \times 10^{-2}\ \text{mol } CO_2)\left(\frac{44.0\ \text{g } CO_2}{1\ \text{mol } CO_2}\right)$$
$$= 3.03\ \text{g } CO_2$$

Por lo tanto, la secuencia de conversión es



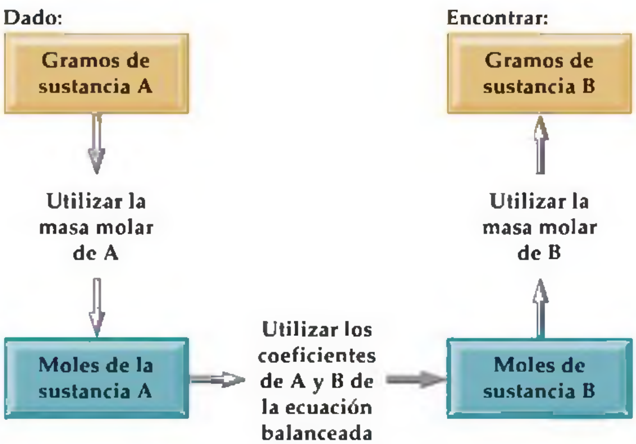
Estos pasos pueden combinarse en una sola secuencia de factores:

$$\text{Gramos de } CO_2 = (1.00\ \text{g } C_4H_{10})\left(\frac{1\ \text{mol } C_4H_{10}}{58.0\ \text{g } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{8\ \text{mol } CO_2}{2\ \text{mol } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{44.0\ \text{g } CO_2}{1\ \text{mol } CO_2}\right)$$
$$= 3.03\ \text{g } CO_2$$

De forma similar podemos calcular la cantidad de O_2 consumida, o la cantidad de H_2O producida en esta reacción. Por ejemplo, para calcular la cantidad de O_2 consumida, podemos nuevamente basarnos en los coeficientes de la ecuación balanceada para obtener el factor estequiométrico adecuado: 2 moles de $C_4H_{10} \simeq$ 13 moles de O_2:

$$\text{Gramos de } O_2 = (1.00\ \text{g } C_4H_{10})\left(\frac{1\ \text{mol } C_4H_{10}}{58.0\ \text{g } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{13\ \text{mol } O_2}{2\ \text{mol } C_4H_{10}}\right)\left(\frac{32.0\ \text{g } O_2}{1\ \text{mol } O_2}\right)$$
$$= 3.59\ \text{g } O_2$$

La figura 3.13 ▼ resume el método general utilizado para calcular las cantidades de sustancias consumidas o producidas en las reacciones químicas. La ecuación química balanceada proporciona el número relativo de moles de reactivos y productos en la reacción.



▶ Figura 3.13 **Procedimiento para calcular cantidades de reactivos o productos en una reacción.** Es posible calcular el número de gramos de un reactivo consumido o de un producto formado en una reacción, comenzando con el número de gramos de uno de los otros reactivos o productos. Observe cómo se utilizan las masas molares y los coeficientes de la ecuación balanceada.

PIÉNSELO UN POCO

Si 20.00 g de un compuesto reaccionan completamente con 30.00 g de otro compuesto en una reacción de combinación, ¿cuántos gramos de producto se forman?

EJERCICIO RESUELTO 3.16 | Cómo calcular cantidades de reactivos y productos

¿Cuántos gramos de agua se producen en la oxidación de 1.00 g de glucosa, $C_6H_{12}O_6$?

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona la masa de un reactivo y se nos pide determinar la masa de un producto en la ecuación dada.

Estrategia: La estrategia general, como describe la figura 3.13, necesita tres pasos. Primero, la cantidad de $C_6H_{12}O_6$ debe convertirse de gramos a moles. Segundo, podemos utilizar la ecuación balanceada, la cual relaciona los moles de $C_6H_{12}O_6$ con los moles de H_2O: 1 mol de $C_6H_{12}O_6 \simeq 6$ moles de H_2O. Tercero, debemos convertir los moles de H_2O a gramos.

Resolución: Primero, utilizamos la masa molar de $C_6H_{12}O_6$ para convertir gramos de $C_6H_{12}O_6$ a moles de $C_6H_{12}O_6$:

$$\text{Moles de } C_6H_{12}O_6 = (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}\right)$$

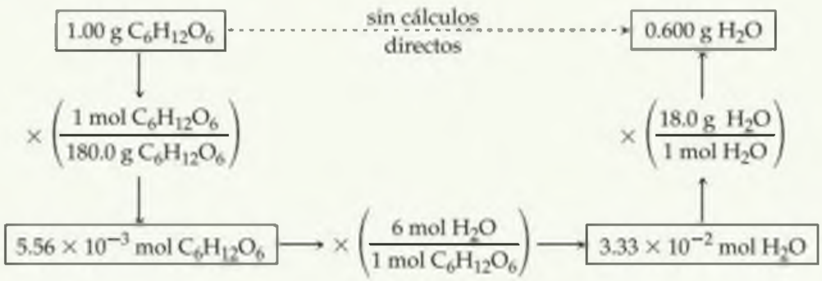
Segundo, utilizamos la ecuación balanceada para convertir los moles de $C_6H_{12}O_6$ en moles de H_2O:

$$\text{Moles de } H_2O = (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{6 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}\right)$$

Tercero, utilizamos la masa molar de H_2O para convertir de moles de H_2O a gramos de H_2O:

$$\text{Gramos de } H_2O = (1.00 \text{ g } C_6H_{12}O_6)\left(\frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.0 \text{ g } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{6 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}\right)\left(\frac{18.0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O}\right)$$
$$= 0.600 \text{ g } H_2O$$

Los pasos pueden resumirse en un diagrama como el de la figura 3.13:



Comprobación: Un estimado de la magnitud de nuestra respuesta, $18/180 = 0.1$ y $0.1 \times 6 = 0.6$, coincide con el cálculo exacto. Las unidades, gramos de H_2O, son correctas. Los datos iniciales tienen tres cifras significativas, por lo que tres cifras significativas en la respuesta es correcto.

Comentario: Una persona promedio ingiere 2 L de agua por día, y elimina 2.4 L. La diferencia entre 2 L y 2.4 L se produce en el metabolismo de los alimentos, como la oxidación de la glucosa (*metabolismo* es un término general que se utiliza para describir todos los procesos químicos de un animal o una planta). Por otra parte, la rata del desierto (rata canguro) aparentemente nunca bebe agua; sobrevive con el agua metabólica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La descomposición de $KClO_3$ se utiliza en general para preparar pequeñas cantidades de O_2 en el laboratorio: $2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$. ¿Cuántos gramos de O_2 pueden prepararse a partir de 4.50 g de $KClO_3$?
Respuesta: 1.77 g.

EJERCICIO RESUELTO 3.17 | Cómo calcular cantidades de reactivos y productos

El hidróxido de litio sólido se utiliza en vehículos espaciales para eliminar el dióxido de carbono exhalado por los astronautas. El hidróxido de litio reacciona con el dióxido de carbono gaseoso para formar carbonato de litio sólido y agua líquida. ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono puede absorber 1.00 g de hidróxido de litio?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona una descripción verbal de una reacción y se nos pide calcular el número de gramos de un reactivo que reacciona con 1.00 g de otro.

Estrategia: La descripción verbal de la reacción puede utilizarse para escribir una ecuación balanceada:

$$2\,LiOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(l)$$

Se nos proporciona los gramos de LiOH y se nos pide calcular los gramos de CO_2. Podemos realizar este cálculo utilizando la siguiente secuencia de conversiones:

$$\text{Gramos de LiOH} \longrightarrow \text{moles de LiOH} \longrightarrow \text{moles de } CO_2 \longrightarrow \text{gramos de } CO_2$$

La conversión de gramos de LiOH a moles de LiOH requiere la masa molar de LiOH ($6.94 + 16.00 + 1.01 = 23.95$ g/mol). La conversión de moles de LiOH a moles de CO_2 se basa en la ecuación química balanceada: 2 moles de LiOH $\simeq$ 1 mol de CO2. Para convertir el número de moles de CO_2 a gramos, debemos utilizar la masa molar de CO_2: $12.01 + 2(16.00) = 44.01$ g/mol.

Resolución:

$$(1.00 \text{ g LiOH})\left(\frac{1 \text{ mol LiOH}}{23.95 \text{ g LiOH}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } CO_2}{2 \text{ mol LiOH}}\right)\left(\frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}\right) = 0.919 \text{ g } CO_2$$

Comprobación: Observe que 23.95 ≈ 24, 24 × 2 = 48 y 44/48 es ligeramente menor que 1. La magnitud de la respuesta es razonable si nos basamos en la cantidad inicial de LiOH; las cifras significativas y las unidades también son adecuadas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El propano, C_3H_8, es un combustible común utilizado para cocinar y en calefacción. ¿Qué masa de O_2 se consume en la combustión de 1.00 g de propano?
Respuesta: 3.64 g.

La química y la vida MONITOREO DE LA GLUCOSA

Más de 20 millones de estadounidenses tienen diabetes. En el mundo, el número se aproxima a 172 millones. La diabetes es un desorden del metabolismo en el que el cuerpo no puede producir o utilizar en forma adecuada la hormona insulina. Una señal que indica que una persona es diabética es que la concentración de glucosa en su sangre sea mayor de lo normal. Por lo tanto, las personas que son diabéticas necesitan medir las concentraciones de glucosa en su sangre de manera regular. La diabetes no tratada puede causar severas complicaciones, como ceguera y pérdida de extremidades.

¿Cómo se relaciona la insulina con la glucosa? El cuerpo convierte en glucosa casi todos los alimentos que ingerimos. Después de la digestión, la glucosa llega a las células mediante el torrente sanguíneo; las células necesitan glucosa para vivir. La insulina debe estar presente para que la glucosa entre en las células. De manera normal, el cuerpo ajusta automáticamente la concentración de insulina de acuerdo con la concentración de glucosa presente después de comer. Sin embargo, en una persona diabética, se produce muy poca o nada de insulina (diabetes tipo 1), o las células no pueden tomarla adecuadamente (diabetes tipo 2). El resultado es que la concentración de glucosa en sangre es demasiado alta. Las personas por lo regular tienen un intervalo de 70-120 mg de glucosa por decilitro de sangre (alrededor de 4-6 mmol de glucosa por litro de sangre). Si una persona no ha comido durante 8 horas o más, se le diagnosticaría como diabética si los niveles de glucosa fueran de 126 mg/dL o más altos. En Estados Unidos, los diabéticos miden sus concentraciones de glucosa en sangre en mg/dL; en Europa, utilizan diferentes unidades, millonésimas de mol de glucosa por litro de sangre.

Los medidores de glucosa funcionan cuando se introduce la sangre de una persona, que generalmente se obtiene mediante un pinchazo en el dedo, sobre una pequeña tira de papel que contiene varias sustancias químicas que reaccionan específicamente con la glucosa. Al insertar la tira en un pequeño lector que funciona con pilas, éste proporciona la concentración de glucosa (Figura 3.14▼). El mecanismo real de la lectura de salida varía según el dispositivo; puede ser una pequeña corriente eléctrica o una medida de luz producida en una reacción química. Según el resultado, una persona diabética podría necesitar una inyección de insulina o simplemente dejar de comer golosinas por algún tiempo.

▲ **Figura 3.14 Medidor de glucosa.** Éste es un ejemplo de un medidor comercial de glucosa y su lectura de salida.

3.7 REACTIVOS LIMITANTES

Suponga que quiere preparar varios emparedados que contengan una rebanada de queso y dos rebanadas de pan para cada emparedado. Si utilizamos P = pan, Q = queso y P_2Q = emparedado, la receta para preparar un emparedado podría representarse como una ecuación química:

$$2\,P + Q \longrightarrow P_2Q$$

Si tiene 10 rebanadas de pan y 7 de queso, podrá preparar solamente 5 emparedados antes de quedarse sin pan. Tendrá 2 rebanadas de queso sobrantes. La cantidad de pan disponible limita el número de emparedados.

Una situación análoga ocurre en las reacciones químicas cuando uno de los reactivos se consume antes que los demás. La reacción se detiene tan pronto como se consume en su totalidad cualquiera de los reactivos, dejando los reactivos en

exceso como sobrantes. Por ejemplo, suponga que tenemos una mezcla de 10 moles de H_2 y 7 moles de O_2, los cuales reaccionan para formar agua:

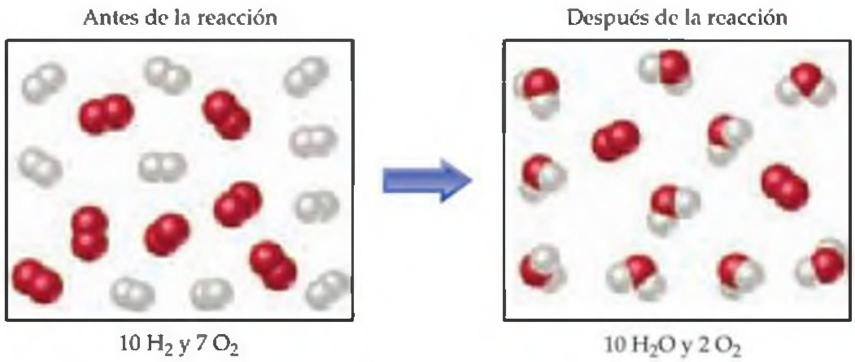
$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)$$

Debido a que 2 moles de $H_2 \simeq 1$ mol de O_2, el número de moles de O_2 necesario para reaccionar con todo el H_2 es

$$\text{Moles de } O_2 = (10 \text{ mol } H_2)\left(\frac{1 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } H_2}\right) = 5 \text{ mol } O_2$$

Como teníamos disponibles 7 moles de O_2 al inicio de la reacción, 7 moles de O_2 − 5 moles de O_2 = 2 moles de O_2 todavía estarán presentes cuando se consuma todo el H_2. El ejemplo que hemos considerado se ilustra en nivel molecular, en la figura 3.15 ▸.

El reactivo que se consume totalmente en una reacción se conoce como **reactivo limitante**, ya que determina, o limita la cantidad de producto formado. Los otros reactivos a veces se conocen como *reactivos en exceso*. En nuestro ejemplo, el H_2 es el reactivo limitante, lo que significa que una vez que se consuma todo el H_2, la reacción se detendrá. El O_2 es el reactivo en exceso, y algo de él queda cuando la reacción se detiene.



▲ Figura 3.15 **Ejemplo que ilustra un reactivo limitante.** Debido a que el H_2 se consumió completamente, en este caso él es el reactivo limitante. Como hay un exceso estequiométrico de O_2, queda algo al final de la reacción. La cantidad de H_2O producida se relaciona directamente con la cantidad de H_2 consumida.

No existen restricciones sobre las cantidades iniciales de reactivos en cualquier reacción. De hecho, muchas reacciones se llevan a cabo utilizando un reactivo en exceso. Sin embargo, las cantidades de los reactivos consumidos y las cantidades de los productos formados están restringidas por la cantidad del reactivo limitante. Cuando una reacción de combustión se lleva a cabo al aire libre, hay oxígeno de sobra y, por lo tanto, es el reactivo en exceso. Tal vez ha tenido la experiencia desafortunada de quedarse sin gasolina mientras manejaba. El automóvil se detiene porque se quedó sin el reactivo limitante de la reacción de combustión, el combustible.

Antes de que dejemos el ejemplo actual, resumamos los datos en forma tabular:

	$2\,H_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\longrightarrow$	$2\,H_2O(g)$
Cantidades iniciales:	10 moles		7 moles		0 moles
Cambio (reacción):	−10 moles		−5 moles		+10 moles
Cantidades finales:	0 moles		2 moles		10 moles

Las cantidades iniciales de los reactivos son con las que comenzamos (10 moles de H_2 y 7 moles de O_2). La segunda línea de la tabla (cambio) resume las cantidades de los reactivos consumidos y la cantidad de producto formado en la reacción. Estas cantidades están restringidas por la cantidad de reactivo limitante, y depende de los coeficientes de la ecuación balanceada. La relación molar H_2:O_2:H_2O = 10:5:10 conforma la relación de los coeficientes en la ecuación balanceada, 2:1:2. Los cambios son negativos para los reactivos porque se consumen durante la reacción, y positivos para el producto porque se forman durante la reacción. Por último, las cantidades en la tercera línea de la tabla (cantidades finales) dependen de las cantidades iniciales y sus cambios, y estas cantidades se obtienen sumando los número correspondientes a la cantidad inicial y el cambio, para cada columna. No queda cantidad alguna del reactivo limitante (H_2) al final de la reacción; lo que queda son 2 moles de O_2 y 10 moles de H_2O.

EJERCICIO RESUELTO 3.18 | Cómo calcular la cantidad de producto formado a partir de un reactivo limitante

El proceso comercial más importante para convertir el N_2 del aire en compuestos que contengan nitrógeno se basa en la reacción de N_2 y H_2 para formar amoniaco (NH_3):

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

¿Cuántas moles de NH_3 pueden formarse a partir de 3.0 moles de N_2 y 6.0 moles de H_2?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el número de moles de producto, NH_3, dadas las cantidades de cada reactivo, N_2 y H_2, disponibles en una reacción. Por lo tanto, éste es un problema de reactivo limitante.

Estrategia: Si suponemos que un reactivo se consumió totalmente, podemos calcular cuánto del segundo reactivo se necesita en la reacción. Si comparamos la cantidad calculada con la disponible, podemos determinar cuál es el reactivo limitante. Después podemos proceder con el cálculo, utilizando la cantidad del reactivo limitante.

Resolución: El número de moles de H_2 necesario para consumir totalmente 3.0 moles de N_2 es:

$$\text{Moles de } H_2 = (3.0 \text{ mol } N_2)\left(\frac{3 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } N_2}\right) = 9.0 \text{ mol } H_2$$

Debido a que sólo están disponibles 6.0 moles de H_2, nos quedaremos sin H_2 antes de que se termine el N_2, por lo que el H_2 será el reactivo limitante. Utilizamos la cantidad de reactivo limitante, H_2, para calcular la cantidad de NH_3 producido:

$$\text{Moles de } NH_3 = (6.0 \text{ mol } H_2)\left(\frac{2 \text{ mol } NH_3}{3 \text{ mol } H_2}\right) = 4.0 \text{ mol } NH_3$$

Comentario: La tabla de la derecha resume este ejemplo:

	$N_2(g)$	+ $3\,H_2(g)$	$\longrightarrow$ $2\,NH_3(g)$
Cantidades iniciales:	3.0 moles	6.0 moles	0 moles
Cambio (reacción):	−2.0 moles	−6.0 moles	+4.0 moles
Cantidades finales:	1.0 moles	0 moles	4.0 moles

Observe que podemos calcular no sólo el número de moles de NH_3 formado, sino también el número de moles de cada uno de los reactivos que permanecen después de la reacción. También observe que aunque el número de moles de H_2 presentes al comienzo de la reacción es mayor que el número de moles de N_2 presentes, el H_2 sigue siendo el reactivo limitante, debido a que su coeficiente es más grande en la ecuación balanceada.

Comprobación: La tabla de resumen muestra que la relación molar de los reactivos utilizados y productos formados se ajusta a los coeficientes de la ecuación balanceada, 1:3:2. Además, como el H_2 es el reactivo limitante, se consume totalmente en la reacción, dejando 0 moles al final. Debido a que 6.0 moles de H_2 tiene dos cifras significativas, nuestra respuesta tiene dos cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere la reacción $2\,Al(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AlCl_3(s)$. Se permite que reaccione una mezcla de 1.50 moles de Al y 3.00 moles de Cl_2. **(a)** ¿Cuál es el reactivo limitante? **(b)** ¿Cuántas moles de $AlCl_3$ se forman? **(c)** ¿Cuántas moles del reactivo en exceso permanecen al final de la reacción?
Respuestas: **(a)** Al, **(b)** 1.50 mol, **(c)** 0.75 mol Cl_2.

EJERCICIO RESUELTO 3.19 | Cómo calcular la cantidad de producto formado a partir de un reactivo limitante

Considere la siguiente reacción que ocurre en una celda de combustible:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O\,(g)$$

Esta reacción, realizada adecuadamente, produce agua y energía en forma de electricidad. Suponga que una celda de combustible se instala con 150 g de hidrógeno gaseoso y 1500 gramos de oxígeno gaseoso (cada medición está dada con dos cifras significativas). ¿Cuántos gramos de agua puede formarse?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular la cantidad de un producto, dadas las cantidades de dos reactivos, por lo que se trata de un problema de reactivo limitante.

Estrategia: Primero debemos identificar al reactivo limitante. Para lograrlo, podemos calcular el número de moles de cada reactivo y comparar su relación con lo requerido por la ecuación balanceada. Después utilizamos la cantidad de reactivo limitante para calcular la masa de agua que se forma.

Resolución: A partir de la ecuación balanceada, tenemos las siguientes relaciones estequiométricas:

$$2 \text{ mol } H_2 \simeq 1 \text{ mol } O_2 \simeq 2 \text{ mol } H_2O$$

Si utilizamos la masa molar de cada sustancia, podemos calcular el número de moles de cada reactivo:

$$\text{Moles de } H_2 = (150 \text{ g } H_2)\left(\frac{1 \text{ mol } H_2}{2.00 \text{ g } H_2}\right) = 75 \text{ mol } H_2$$

$$\text{Moles de } O_2 = (1500 \text{ g } O_2)\left(\frac{1 \text{ mol } O_2}{32.0 \text{ g } O_2}\right) = 47 \text{ mol } O_2$$

Así, hay más moles de H_2 que de O_2. Sin embargo, los coeficientes de la ecuación balanceada indican que la reacción requiere 2 moles de H_2 por 1 mol de O_2. Por lo tanto, para que reaccionara completamente todo el O_2, necesitaríamos $2 \times 47 = 94$ moles de H_2. Debido a que sólo hay 75 moles de H_2, éste es el reactivo limitante. Entonces, utilizamos la cantidad de H_2 para calcular la cantidad de producto formado. Podemos comenzar este cálculo con los gramos de H_2, pero podemos evitar un paso si comenzamos con las moles de H_2 que calculamos antes en el ejercicio:

$$\begin{aligned}\text{Gramos de } H_2O &= (75 \text{ mol } H_2)\left(\frac{2 \text{ mol } H_2O}{2 \text{ mol } H_2}\right)\left(\frac{18.0 \text{ g } H_2O}{1 \text{ mol } H_2O}\right)\\ &= 1400 \text{ g } H_2O \text{ (dos cifras significativas)}\end{aligned}$$

Comprobación: La magnitud de la respuesta parece razonable. Las unidades son correctas, y el número de cifras significativas (dos) corresponde con las del número de gramos de los materiales iniciales.

Comentario: También podíamos haber utilizado la cantidad del reactivo limitante, H_2, para determinar la cantidad de O_2 utilizado (37.5 moles = 1200 g). El número de gramos de oxígeno en exceso que permanece al final de la reacción equivale a la cantidad inicial menos la cantidad consumida en la reacción, 1500 g − 1200 g = 300 g.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una cinta de zinc metálico con una masa de 2.00 g se coloca en una disolución acuosa que contiene 2.50 g de nitrato de plata, lo que ocasiona la siguiente reacción:

$$Zn(s) + 2\,AgNO_3(ac) \longrightarrow 2\,Ag(s) + Zn(NO_3)_2(ac)$$

(a) ¿Cuál es el reactivo limitante? **(b)** ¿Cuántos gramos de Ag se formarán? **(c)** ¿Cuántos gramos de $Zn(NO_3)_2$ se formarán? **(d)** ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedarán al final de la reacción?
Respuestas: **(a)** $AgNO_3$, **(b)** 1.59 g, **(c)** 1.39 g, **(d)** 1.52 g Zn.

Rendimientos teóricos

La cantidad de producto que, según los cálculos, se forma cuando reacciona todo el reactivo limitante, se conoce como **rendimiento teórico**. La cantidad de producto que en realidad se obtiene en una reacción se conoce como *rendimiento real*. El rendimiento real casi siempre es menor que (y nunca mayor que) el rendimiento teórico. Existen muchas razones para esta diferencia. Por ejemplo, es posible que parte de los reactivos no reaccione, o que reaccione de manera diferente a la deseada (reacciones secundarias). Además, no siempre es posible recuperar todo el producto de la mezcla de reacción. El **rendimiento porcentual** de una reacción relaciona al rendimiento real con el teórico (calculado):

$$\text{Rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \qquad [3.14]$$

Estrategias en química CÓMO HACER UN EXAMEN

A estas alturas de su curso de química, es probable que enfrente su primer examen extenso. La mejor manera de prepararse para el examen es estudiar y hacer la tarea lo mejor posible, y asegurarse de obtener ayuda del profesor sobre cualquier tema que considere confuso. (Vea los consejos para aprender y estudiar química que aparecen en el prefacio del libro). Presentaremos en este momento algunas guías que le serán de utilidad para hacer un examen.

De acuerdo con la naturaleza de su curso, el examen podría consistir en una variedad de preguntas de distintos tipos; consideremos algunas de las más comunes, y cómo puede abordarlas de la mejor manera.

1. *Preguntas de opción múltiple* En cursos donde asisten muchas personas, el dispositivo de prueba más común es el de preguntas de opción múltiple. Se le proporciona el problema, y generalmente se le dan cuatro o cinco respuestas posibles de las que debe seleccionar la correcta. De lo primero que debe darse cuenta es que el profesor ha escrito la pregunta de tal forma que todas las opciones parezcan correctas a primera vista (podrían existir pocos puntos que le ofrezcan opciones que pudiera decir que son erróneas, incluso sin saber mucho sobre el concepto que se está evaluando). Por lo tanto, no debe sacar la conclusión apresurada de que debido a que alguna de las opciones parece correcta, ésta lo sea.

   Si una pregunta de opción múltiple requiere realizar un cálculo, realícelo, rápidamente compruebe dos veces su trabajo, y *sólo entonces* compare su respuesta con las opciones. Si encuentra una concordancia, probablemente habrá encontrado la respuesta correcta. No obstante, recuerde que su profesor ha previsto los errores más comunes que uno puede cometer al resolver un problema dado, y es probable que haya pensado en las respuestas incorrectas resultantes de tales errores. Siempre compruebe dos veces su razonamiento y asegúrese de utilizar el análisis dimensional para llegar a la respuesta correcta, con las unidades correctas.

   En las preguntas de opción múltiple que no requieren cálculos, si no está seguro de la opción correcta, elimine todas las opciones que esté seguro que son incorrectas. Además, el razonamiento que utilizó para eliminar las opciones incorrectas le ayudarán a razonar sobre la que es correcta.

2. *Cálculos en los que debe mostrar su trabajo* Su profesor puede presentarle un problema numérico en el que debe mostrar su

---

EJERCICIO RESUELTO 3.20 | Cómo calcular el rendimiento teórico y el rendimiento porcentual para una reacción

El ácido adípico, $H_2C_6H_8O_4$, se utiliza para producir nylon. El ácido se fabrica comercialmente por medio de una reacción controlada entre ciclohexano (C_6H_{12}) y O_2:

$$2\,C_6H_{12}(l) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2C_6H_8O_4(l) + 2\,H_2O(g)$$

(a) Suponga que lleva a cabo esta reacción comenzando con 25.0 g de ciclohexano, y que éste es el reactivo limitante. ¿Cuál es el rendimiento teórico del ácido adípico?
(b) Si obtiene 33.5 g de ácido adípico a partir de su reacción, ¿cuál es el rendimiento porcentual del ácido adípico?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona una ecuación química y la cantidad del reactivo limitante (25.0 g de C_6H_{12}). Se nos pide que calculemos el rendimiento teórico de un producto ($H_2C_6H_8O_4$), y después que calculemos su rendimiento porcentual si en realidad sólo se obtienen 33.5 g de la sustancia.

Estrategia: (a) El rendimiento teórico, que es la cantidad calculada de ácido adípico formada en la reacción, puede calcularse utilizando la siguiente secuencia de conversiones:

$$\text{g } C_6H_{12} \longrightarrow \text{mol } C_6H_{12} \longrightarrow \text{mol } H_2C_6H_8O_4 \longrightarrow \text{g } H_2C_6H_8O_4$$

(b) El rendimiento porcentual se calcula comparando el rendimiento real (33.5 g) con el rendimiento teórico mediante la ecuación 3.14.

Resolución:

(a) $$\text{Gramos de } H_2C_6H_8O_4 = (25.0\text{ g } C_6H_{12})\left(\frac{1\text{ mol } C_6H_{12}}{84.0\text{ g } C_6H_{12}}\right)\left(\frac{2\text{ mol } H_2C_6H_8O_4}{2\text{ mol } C_6H_{12}}\right)\left(\frac{146.0\text{ g } H_2C_6H_8O_4}{1\text{ mol } H_2C_6H_8O_4}\right) = 43.5\text{ g } H_2C_6H_8O_4$$

(b) $$\text{Rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% = \frac{33.5\text{ g}}{43.5\text{ g}} \times 100\% = 77.0\%$$

Comprobación: Nuestra respuesta al inciso (a) tiene la magnitud, unidades y cifras significativas adecuadas. En el inciso (b), la respuesta es menor que el 100%, como debe ser.

trabajo al llegar a la solución. En preguntas de este tipo, es probable que reciba un crédito parcial aunque no llegue a la respuesta correcta, dependiendo de si el profesor puede seguir su línea de razonamiento. Por lo tanto, es importante que sea tan claro y organizado como sea posible, dada la presión del examen que está realizando. Cuando aborde estas preguntas, resulta útil que se tome un momento para pensar en la dirección que va a tomar para resolver el problema. Es probable que desee escribir algunas palabras o un diagrama en papel para indicar su método. Después anote sus cálculos tan claro como pueda. Muestre las unidades de cada número que escriba, y utilice el análisis dimensional tanto como pueda, para que muestre cómo se cancelan las unidades.

3. *Preguntas que requieren dibujos* Algunas veces una pregunta de examen requerirá que dibuje una estructura química, un diagrama relacionado con enlaces químicos o una figura que muestre algún tipo de proceso químico. Las preguntas de este tipo vendrán más adelante en el curso, pero es útil hablar de ellas en este momento (debe revisar este recuadro antes de realizar un examen para recordarse a sí mismo las buenas prácticas en una evaluación). Asegúrese de rotular su dibujo de la manera más completa posible.
4. *Otros tipos de preguntas* Otras preguntas de examen que puede encontrar son las de falso-verdadero, y otras en las que se le proporciona una lista y se le pide que indique cuáles miembros de la lista concuerdan con algún criterio dado en la pregunta. Con frecuencia los estudiantes responden erróneamente tales preguntas porque, en su desesperación, no comprenden la naturaleza de la pregunta. Cualquiera que sea la forma de la pregunta, pregúntese lo siguiente: ¿Qué está evaluando el profesor aquí? ¿Qué material se supone debo saber para contestar esta pregunta?

Por último, si resulta que simplemente no comprende cómo llegar a una respuesta razonada de una pregunta, no insista en esa pregunta. Márquela y continúe con la siguiente. Si el tiempo lo permite, puede volver a las preguntas que no respondió, pero insistir en una pregunta cuando nada viene a la mente es desperdiciar el tiempo que puede necesitar para concluir el examen.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Imagine que se encuentra trabajando en la forma de mejorar el proceso por medio del cual una mena de hierro que contiene Fe_2O_3 se convierta en hierro. En sus pruebas desarrolla la siguiente reacción a pequeña escala:

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

(a) Si comienza con 150 g de Fe_2O_3 como el reactivo limitante, ¿cuál es el rendimiento teórico de Fe? **(b)** Si el rendimiento real de Fe en sus pruebas fue de 87.9 g, ¿cuál fue el rendimiento porcentual?
Respuestas: **(a)** 105 g Fe, **(b)** 83.7%.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 3.1 El estudio de relaciones cuantitativas entre las fórmulas químicas y las ecuaciones químicas se conoce como **estequiometría**. Uno de los conceptos importantes de la estequiometría es la ley de la conservación de la masa, la cual establece que la masa total de los productos de una reacción química es la misma que la masa total de los reactivos. El mismo número de átomos de cada tipo están presentes antes y después de una reacción química. Una **ecuación química** balanceada muestra igual número de átomos de cada elemento en cada lado de la ecuación. Las ecuaciones se balancean colocando los coeficientes antes de las fórmulas químicas de los **reactivos** y de los **productos** de una reacción, y *no* cambiando los subíndices de las fórmulas químicas.

Sección 3.2 Entre los tipos de reacciones descritas en este capítulo se encuentran (1) las **reacciones de combinación**, en las que dos reactivos se combinan para formar un producto; (2) las **reacciones de descomposición**, en las que un solo reactivo forma dos o más productos, y (3) las **reacciones de combustión** en oxígeno, en las que un hidrocarburo o un compuesto relacionado reacciona con O_2 para formar CO_2 y H_2O.

Sección 3.3 Se puede obtener información cuantitativa abundante a partir de fórmulas químicas y de ecuaciones químicas balanceadas utilizando pesos atómicos. El **peso formular** de un compuesto equivale a la suma de los pesos atómicos de los átomos en su fórmula. Si la fórmula es molecular, el peso formular también se conoce como **peso molecular**. Los pesos atómicos y los pesos formulares pueden utilizarse para determinar la composición elemental de un compuesto.

Sección 3.4 Un mol de cualquier sustancia es el **número de Avogadro** (6.02×10^{23}) de unidades formulares de esa sustancia. La masa de 1 mol de átomos, moléculas o iones (la **masa molar**) equivale al peso formular de ese material expresado en gramos. Por ejemplo, la masa de una molécula de H_2O es de 18 uma, por lo que la masa de 1 mol de H_2O es 18 g. Es decir, la masa molar del H_2O es 18 g/mol.

Sección 3.5 La fórmula empírica de cualquier sustancia puede determinarse a partir de su composición porcentual calculando el número relativo de moles de cada átomo en 100 g de sustancia. Si la sustancia es molecular por naturaleza, su fórmula molecular puede determinarse a partir de la fórmula empírica si el peso molecular también se conoce.

Secciones 3.6 y 3.7 El concepto de mol puede utilizarse para calcular las cantidades relativas de reactivos y productos de una reacción química. Los coeficientes de una ecuación balanceada proporcionan los números relativos de moles de los reactivos y productos. Para calcular el número de gramos de un producto a partir del número de gramos de un reactivo, primero convierta los gramos de reactivo a moles de reactivo. Después utilice los coeficientes de la ecuación balanceada para convertir el número de moles de reactivo a moles de producto. Por último, convierta los moles de producto a gramos de producto.

Un **reactivo limitante** se consume totalmente en la reacción. Cuando se agota, la reacción se detiene, y entonces limita las cantidades de productos formados. El **rendimiento teórico** de una reacción es la cantidad de producto calculado por formar cuando todo el reactivo limitante reacciona. El rendimiento real de una reacción siempre es menor que el rendimiento teórico. El **rendimiento porcentual** se compara con el rendimiento real y el teórico.

HABILIDADES CLAVE

- Balanceo de ecuaciones químicas.
- Cálculo de pesos moleculares.
- Convertir de gramos a moles y de moles a gramos mediante el uso de masas molares.
- Convertir número de moléculas a moles y de moles a número de moléculas mediante el uso del número de Avogadro.
- Calcular la fórmula empírica y molecular de un compuesto a partir de la composición porcentual y del peso molecular.
- Calcular las cantidades en gramos o en moles de los reactivos y productos de una reacción.
- Calcular el rendimiento porcentual de una reacción.

ECUACIONES CLAVE

- $$\% \text{ elemento} = \frac{\begin{pmatrix}\text{número de átomos}\\ \text{de dicho elemento}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{peso atómico}\\ \text{del elemento}\end{pmatrix}}{\text{peso formular del compuesto}} \times 100\% \qquad [3.10]$$

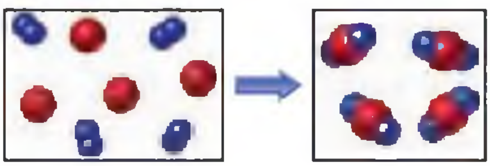
  Ésta es la fórmula para calcular el porcentaje en masa de cada elemento de un compuesto. La suma de los porcentajes de todos los elementos de un compuesto debe ser 100%

- $$\% \text{ de rendimiento} = \frac{(\text{rendimiento real})}{(\text{rendimiento teórico})} \times 100\% \qquad [3.14]$$

  Ésta es la fórmula para calcular el rendimiento porcentual de una reacción. Este porcentaje nunca debe ser mayor al 100%

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

3.1 En el diagrama siguiente se muestra la reacción entre un reactivo A (esferas azules) y un reactivo B (esferas rojas):



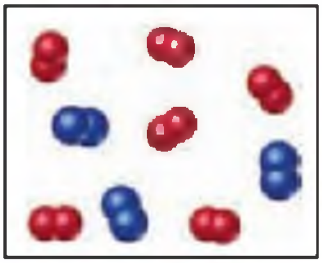
De acuerdo con este diagrama, ¿cuál es la ecuación que describe mejor a la reacción? [Sección 3.1]

(a) $A_2 + B \longrightarrow A_2B$
(b) $A_2 + 4\,B \longrightarrow 2\,AB_2$
(c) $2\,A + B_4 \longrightarrow 2\,AB_2$
(d) $A + B_2 \longrightarrow AB_2$

3.2 Bajo condiciones experimentales apropiadas, el H_2 y el CO experimentan una reacción de combinación para formar CH_3OH. El diagrama que aparece a continuación representa un ejemplo de H_2. Elabore el diagrama correspondiente con el CO necesario para una reacción completa con H_2. ¿Como determinó el número de moléculas de CO para su diagrama? [Sección 3.2]

3.3 El siguiente diagrama representa el conjunto de elementos formados por una reacción de descomposición. **(a)** Si las esferas azules representan átomos de N y las rojas representan átomos de O, ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto original? **(b)** ¿Podría dibujar un diagrama que represente

las moléculas que se hayan producido por la descomposición del compuesto? ¿Por qué sí o por qué no? [Sección 3.2]



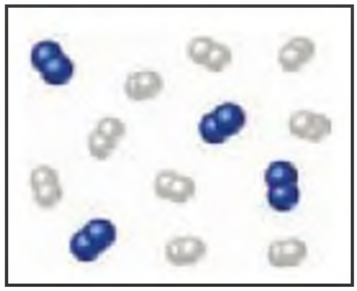
3.4 El siguiente diagrama representa el grupo de moléculas de CO_2 y H_2O formado por la combustión completa de un hidrocarburo. ¿Cuál es la fórmula empírica del hidrocarburo? [Sección 3.2]

3.5 La glicina, un aminoácido utilizado por los organismos para sintetizar proteínas está representado mediante el modelo molecular que aparece abajo.

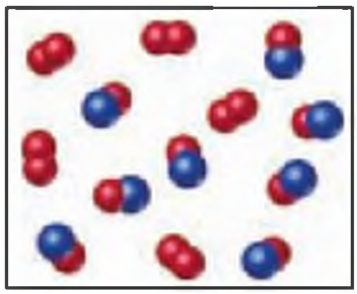
(a) Escriba su fórmula molecular.
(b) Determine su masa molar.
(c) Calcule la masa de 3 moles de glicina.
(d) Calcule el porcentaje de nitrógeno en masa de la glicina. [Secciones 3.3 y 3.5]

3.6 El siguiente diagrama representa una reacción a alta temperatura entre el CH_4 y el H_2O. Basado en esta reacción, ¿cuántos moles de cada producto se pueden obtener si comenzamos con 4.0 moles de CH_4? [Sección 3.6]

3.7 El nitrógeno (N_2) y el hidrógeno (H_2) reaccionan para formar amoniaco (NH_3). Considere la mezcla de N_2 y H_2 que aparece en el diagrama. Las esferas azules representan al N, y las blancas representan al H. Dibuje una representación de la mezcla del producto, asuma que la reacción es completa. ¿Cómo llegó a su representación? ¿Cuál es el reactivo limitante en este caso? [Sección 3.7]



3.8 El monóxido de nitrógeno y el oxígeno reaccionan para formar dióxido de nitrógeno. Considere la mezcla de NO y O_2 que aparece en el siguiente diagrama. Las esferas azules representan al N, y las rojas al O. **(a)** Dibuje una representación de la mezcla del producto, suponga que la reacción es completa. ¿Cuál es el reactivo limitante en este caso? **(b)** ¿Cuántas moléculas de NO_2 dibujaría como productos si la reacción tuviera un rendimiento porcentual del 75%? [Sección 3.7]



EJERCICIOS

Balanceo de ecuaciones químicas

3.9 **(a)** ¿Cuál es el principio científico o ley que se utiliza en el proceso de balanceo de ecuaciones químicas? **(b)** En el balanceo de ecuaciones, ¿por qué no debe modificar los subíndices en las fórmulas químicas? **(c)** ¿Cómo podemos escribir las fórmulas del agua líquida, vapor de agua, cloruro de sodio acuoso y cloruro de sodio sólido en las ecuaciones químicas?

3.10 **(a)** Cuál es la diferencia entre agregar un subíndice 2 al final de la fórmula CO para obtener CO_2 y agregar un coeficiente antes de la fórmula para obtener 2 CO? **(b)** ¿La siguiente fórmula, como está escrita, es consistente con la ley de la conservación de la masa?

$$3\,Mg(OH)_2\,(s) + 2\,H_3PO_4(ac) \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2(s) + 6\,H_2O(l)$$

Explique su respuesta.

3.11 Balancee las siguientes ecuaciones:

(a) $CO(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$
(b) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(ac)$
(c) $CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + HCl(g)$

(d) $Al_4C_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + CH_4(g)$
(e) $C_5H_{10}O_2(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
(f) $Fe(OH)_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3(ac) + H_2O(l)$
(g) $Mg_3N_2(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow MgSO_4(ac) + (NH_4)_2SO_4(ac)$

3.12 Balancee las siguientes ecuaciones:
(a) $Li(s) + N_2(g) \longrightarrow Li_3N(s)$
(b) $La_2O_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow La(OH)_3(ac)$
(c) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g) + H_2O(g)$
(d) $Ca_3P_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + PH_3(g)$
(e) $Ca(OH)_2(ac) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + H_2O(l)$
(f) $AgNO_3(ac) + Na_2SO_4(ac) \longrightarrow Ag_2SO_4(s) + NaNO_3(ac)$
(g) $CH_3NH_2(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g) + N_2(g)$

3.13 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que correspondan con cada una de las descripciones siguientes: **(a)** El carburo de calcio sólido, CaC_2, reacciona con agua para formar una disolución acuosa de hidróxido de calcio y gas acetileno, C_2H_2. **(b)** Cuando se calienta el clorato de potasio sólido, se descompone para formar cloruro de potasio sólido y gas oxígeno. **(c)** El zinc metálico sólido reacciona con ácido sulfúrico para forma gas hidrógeno y una disolución acuosa de sulfato de zinc. **(d)** Cuando al agua se le agrega tricloruro de fósforo líquido, reacciona para formar ácido fosforoso acuoso, $H_3PO_3(ac)$, y ácido clorhídrico líquido. **(e)** Cuando el sulfuro de hidrógeno gaseoso se pasa a través de un hidróxido de hierro(III) sólido caliente, la reacción que resulta produce sulfuro de hierro(III) sólido y vapor de agua.

3.14 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que correspondan con cada una de las siguientes descripciones: **(a)** Cuando el trióxido de azufre gaseoso reacciona con agua, se forma una disolución de ácido sulfúrico. **(b)** El sulfuro de boro, $B_2S_3(s)$, reacciona de manera violenta con agua para formar ácido bórico, H_3BO_3, diluido, y sulfuro de hidrógeno gaseoso. **(c)** Cuando una disolución acuosa de nitrato de plomo(II) se mezcla con una disolución acuosa de yoduro de sodio, se forma una disolución acuosa de nitrato de sodio y un sólido amarillo, yoduro de sodio. **(d)** Cuando el nitrato de mercurio(II) sólido se calienta, se descompone para formar óxido de mercurio(II) sólido, dióxido de nitrógeno gaseoso y oxígeno. **(e)** El metal cobre reacciona con una disolución caliente y concentrada de ácido sulfúrico para formar sulfato de cobre(II) acuoso, dióxido de sulfuro gaseoso y agua.

Patrones de reactividad química

3.15 **(a)** Cuando el elemento metálico sodio se combina con el elemento no metálico bromo, $Br_2(l)$, ¿cómo puede determinar la fórmula química del producto?, ¿cómo puede saber si el producto es un sólido, un líquido o un gas a temperatura ambiente? Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. **(b)** Cuando un hidrocarburo se quema en el aire, ¿qué reactivo además del hidrocarburo se involucra en la reacción?, ¿qué productos se forman? Escriba una ecuación química balanceada para la combustión del benceno, $C_6H_6(l)$, en el aire.

3.16 **(a)** Determine la fórmula química del producto formado cuando el elemento metálico calcio se combina con el elemento no metálico oxígeno, O_2. Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. **(b)** ¿Qué productos se forman cuando un compuesto que contiene C, H y O se quema totalmente en el aire? Escriba una ecuación química balanceada para la combustión de la acetona, $C_3H_6O(l)$, en el aire.

3.17 Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que ocurre cuando **(a)** el Mg(s) reacciona con $Cl_2(g)$; **(b)** al calentarse, el carbonato de bario se descompone en óxido de bario y dióxido de carbono gaseoso; **(c)** el hidrocarburo estireno, $C_8H_8(l)$, se quema en el aire; **(d)** el éter dimetílico, $CH_3OCH_3(g)$, se quema en el aire.

3.18 Escriba una ecuación química balanceada para la reacción que ocurre cuando **(a)** el aluminio metálico experimenta una reacción de combinación con $O_2(g)$; **(b)** cuando se calienta, el hidróxido de cobre(II) se descompone en óxido de cobre(II) y agua; **(c)** el heptano, $C_7H_{16}(l)$, se quema en el aire; **(d)** el aditivo para gasolina MTBE (metil terbutil éter), $C_5H_{12}O(l)$, se quema en el aire.

3.19 Balancee las siguientes ecuaciones, e indique si son reacciones de combinación, de descomposición o de combustión:
(a) $Al(s) + Cl_2(g) \longrightarrow AlCl_3(s)$
(b) $C_2H_4(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
(c) $Li(s) + N_2(g) \longrightarrow Li_3N(s)$
(d) $PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$
(e) $C_7H_8O_2(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$

3.20 Balancee las siguientes ecuaciones, e indique si son reacciones de combinación, de descomposición o de combustión:
(a) $C_3H_6(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
(b) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$
(c) $C_5H_6O(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
(d) $N_2(g) + H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$
(e) $K_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow KOH(ac)$

Pesos formulares

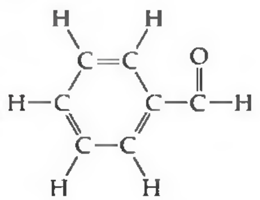
3.21 Determine los pesos formulares de cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** ácido nítrico, HNO_3; **(b)** $KMnO_4$; **(c)** $Ca_3(PO_4)_2$; **(d)** cuarzo, SiO_2; **(e)** sulfuro de galio; **(f)** sulfato de cromo(III), **(g)** tricloruro de fósforo.

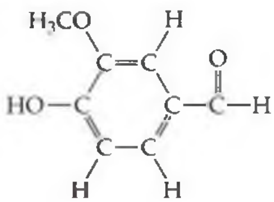
3.22 Determine los pesos formulares de cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** óxido nitroso, N_2O, conocido como gas hilarante y utilizado como anestésico en odontología; **(b)** ácido benzoico, $HC_7H_5O_2$, una sustancia utilizada como conservador de alimentos; **(c)** $Mg(OH)_2$, el ingrediente activo en la leche de magnesia; **(d)** urea, $(NH_2)_2CO$, un compuesto utilizado en los fertilizantes con nitrógeno; **(e)** acetato de isopentilo, $CH_3CO_2C_5H_{11}$, responsable del olor de los plátanos.

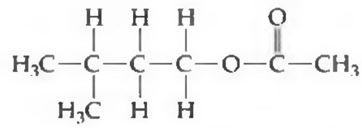
3.23 Calcule el porcentaje en masa de oxígeno en los siguientes compuestos: **(a)** morfina, $C_{17}H_{19}NO_3$; **(b)** codeína, $C_{18}H_{21}NO_3$; **(c)** cocaína, $C_{17}H_{21}NO_4$, **(d)** tetraciclina, $C_{22}H_{24}N_2O_8$ **(e)** digitoxina, $C_{41}H_{64}O_{13}$; **(f)** vancomicina, $C_{66}H_{75}Cl_2N_9O_{24}$.

3.24 Calcule el porcentaje en masa de los elementos señalados en los siguientes compuestos: **(a)** carbono en acetileno, C_2H_2, un gas empleado en la soldadura; **(b)** hidrógeno en ácido ascórbico, $HC_6H_7O_6$, también conocido como vitamina C; **(c)** hidrógeno en sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, una sustancia utilizada como fertilizante nitrogenado; **(d)** platino en $PtCl_2(NH_3)_2$, un agente para quimioterapia llamado cisplatino; **(e)** oxígeno en la hormona sexual femenina llamada estradiol, $C_{18}H_{24}O_2$; **(f)** carbono en capsicina, $C_{18}H_{27}NO_3$, el compuesto que da el sabor picante al chile.

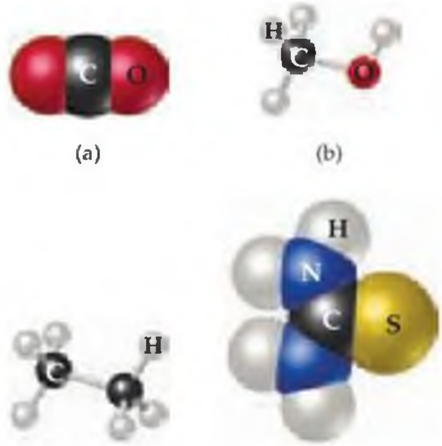
3.25 Basado en las siguientes fórmulas estructurales, calcule el porcentaje de carbono en masa presente en cada compuesto:

(a) 
Benzaldehído (aroma a almendras)

(b) 
Vainillina (aroma a vainilla)

(c) 
Acetato de isopentilo (sabor del plátano)

3.26 Calcule el porcentaje de carbono en masa en cada uno de los compuestos representados por los siguientes modelos:



(a) (b) (c) (d)

El número de Avogadro y el mol

3.27 **(a)** ¿Qué es el número de Avogadro, y cómo se relaciona con el mol? **(b)** ¿Cuál es la relación entre el peso formular de una sustancia y su masa molar?

3.28 **(a)** ¿Cuál es la masa en gramos, de un mol de ^{12}C? **(b)** ¿Cuántos átomos de carbono están presentes en un mol de ^{12}C?

3.29 Sin hacer cálculos detallados (pero utilizando la tabla periódica para obtener los pesos atómicos), clasifique las siguientes muestras en orden creciente del número de átomos: 0.50 moles de H_2O, 23g de Na, 6.0×10^{23} moléculas de N_2.

3.30 Sin hacer cálculos detallados (pero utilizando la tabla periódica para obtener los pesos atómicos), clasifique las siguientes muestras en orden creciente del número de átomos: 3.0×10^{23} moléculas de H_2O_2, 2.0 moles de CH_4, 32 g de O_2.

3.31 ¿Cuál es la masa, en kilogramos, de un número de Avogadro de personas, si la masa promedio de una persona es de 160 lb? ¿Cómo se compara esto con la masa de la Tierra, 5.98×10^{24} kg?

3.32 Si el número de Avogadro de centavos de dólar se divide equitativamente entre los 300 millones de habitantes de Estados Unidos, ¿cuántos dólares recibirá cada uno?, compare esta cifra con el producto interno bruto de Estados Unidos, el cuál era de $13.5 billones en 2006 (el producto interno bruto es el valor total de mercado de los productos y servicios de una nación).

3.33 Calcule las siguientes cantidades:
(a) masa, en gramos, de 0.105 moles de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$)
(b) moles de $Zn(NO_3)_2$ en 143.50 g de esta sustancia
(c) número de moléculas en 1.0×10^{-6} moles de CH_3CH_2OH
(d) numero de átomos de N en 0.410 moles de NH_3

3.34 Calcule las siguientes cantidades:
(a) masa, en gramos, de 5.76×10^{-3} moles de CdS
(b) número de moles de NH_4Cl en 112.6 g de esta sustancia
(c) número de moléculas en 1.305×10^{-2} moles de C_6H_6
(d) número de átomos de O en 4.88×10^{-3} moles de $Al(NO_3)_3$

3.35 **(a)** ¿Cuál es la masa en gramos de 2.50×10^{-3} moles de fosfato de amonio?
(b) ¿Cuántos moles de iones cloruro hay en 0.2550 g de cloruro de aluminio?
(c) ¿Cuál es la masa, en gramos, de 7.70×10^{20} moléculas de cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$?
(d) ¿Cuál es la masa molar del colesterol si 0.00105 moles pesan 0.406 g?

3.36 **(a)** ¿Cuál es la masa en gramos, de 0.0714 moles de sulfato de hierro(III)?
(b) ¿Cuántos moles de iones amonio hay en 8.776 g de carbonato de amonio?

(c) ¿Cuál es la masa, en gramos, de 6.52×10^{21} moléculas de aspirina, $C_9H_8O_4$?

(d) ¿Cuál es la masa molar del diazepam (Valium®) si 0.05570 moles pesan 15.86 g?

3.37 La fórmula molecular de la alicina, el compuesto responsable del característico aroma del ajo, es $C_6H_{10}OS_2$. **(a)** ¿Cuál es la masa molar de la alicina? **(b)** ¿Cuántos moles de alicina están presentes en 5.00 mg de esta sustancia? **(c)** ¿Cuántas moléculas de alicina hay en 5.00 mg de esta sustancia? **(d)** ¿Cuántos átomos de S están presentes en 5.00 mg de alicina?

3.38 La fórmula molecular del aspartame, el edulcorante artificial conocido como NutraSweet®, es $C_{14}H_{18}N_2O_5$. **(a)** ¿Cuál es la masa molar del aspartame? **(b)** ¿Cuántos moles de aspartame están presentes en 1.00 mg de esta misma sustancia? **(c)** ¿Cuántas moléculas de aspartame están presentes en 1.00 mg de esta misma sustancia? **(d)** ¿Cuántos átomos de hidrógeno están presentes en 1.00 mg de aspartame?

3.39 Una muestra de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, contiene 1.250×10^{21} átomos de carbono. **(a)** ¿Cuántos átomos de hidrógeno contiene? **(b)** ¿Cuántas moléculas de glucosa contiene? **(c)** ¿Cuántos moles de glucosa contiene? **(d)** ¿Cuál es la masa de esta muestra en gramos?

3.40 Una muestra de la hormona sexual masculina llamada testosterona, $C_{19}H_{28}O_2$, contiene 7.08×10^{20} átomos de hidrógeno. **(a)** ¿Cuántos átomos de carbono contiene? **(b)** ¿Cuántas moléculas de testosterona contiene? **(c)** ¿Cuántos moles de testosterona contiene? **(d)** ¿Cuál es la masa de esta muestra en gramos?

3.41 El nivel permisible de concentración del cloruro de vinilo, C_2H_3Cl, en la atmósfera de una planta química es de 2.0×10^{-6} g/L. ¿Cuántos moles de cloruro de vinilo por litro representa esto? ¿Cuántas moléculas por litro?

3.42 Para producir una intoxicación, se requiere al menos 25 μg de tetrahidrocanabinol (THC), el ingrediente activo de la marihuana. La fórmula molecular del THC es $C_{21}H_{30}O_2$. ¿Cuántos moles de THC representan estos 25 μg? ¿Y cuántas moléculas?

Fórmulas empíricas

3.43 Escriba la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos, si una muestra contiene: **(a)** 0.0130 moles de C, 0.0390 moles de H y 0.0065 moles de O; **(b)** 11.66 g de hierro y 5.01 g de oxígeno; **(c)** 40.0% de C, 6.7% de H y 53.3% de O en masa.

3.44 Determine las fórmulas empíricas de cada uno de los siguientes compuestos, si una muestra contiene: **(a)** 0.104 moles de K, 0.052 moles de C y 0.156 moles de O; **(b)** 5.28 g de Sn y 3.37 g de F; **(c)** 87.5% de N y 12.5% de H en masa.

3.45 Determine las fórmulas empíricas de los compuestos con las siguientes composiciones en masa:

(a) 10.4% C, 27.8% S y 61.7% Cl

(b) 21.7% C, 9.6% O y 68.7% F

(c) 32.79% Na, 13.02% Al y 54.19% F

3.46 Determine las fórmulas empíricas de los compuestos con las siguientes composiciones en masa:

(a) 55.3% K, 14.6% P y 30.1% O

(b) 24.5% Na, 14.9% Si y 60.6% F

(c) 62.1% C, 5.21% H, 12.1% N y 20.7% O

3.47 ¿Cuál es la fórmula molecular de cada uno de los siguientes compuestos?

(a) fórmula empírica CH_2, masa molar = 84 g/mol

(b) fórmula empírica NH_2Cl, masa molar = 51.5 g/mol

3.48 ¿Cuál es la fórmula molecular de cada uno de los siguientes compuestos?

(a) fórmula empírica HCO_2, masa molar = 90.0 g/mol

(b) fórmula empírica C_2H_4O, masa molar = 88 g/mol

3.49 Determine las fórmulas empírica y molecular de cada una de las siguientes sustancias:

(a) El estireno, un compuesto utilizado para elaborar vasos de unicel y aislantes, contiene 92.3% de C y 7.7% de H en masa, y tiene una masa molar de 104 g/mol.

(b) La cafeína, un estimulante que se encuentra en el café, contiene 49.5% de C, 5.15% de H, 28.9% de N y 16.5% de O en masa, y tiene una masa molar de 195 g/mol.

(c) El glutamato monosódico (MSG, por sus siglas en inglés), un intensificador de sabor que se añade a ciertos alimentos, contiene 35.51% de C, 4.77% de H, 37.85% de O, 8.29% de N y 13.60% de Na, y tiene una masa molar de 169 g/mol.

3.50 Determine las fórmulas empíricas y moleculares de cada una de las siguientes sustancias:

(a) El ibuprofeno, un analgésico para la jaqueca, contiene 75.69% de C, 8.80% de H y 15.51% de O en masa, y tiene una masa molar de 206 g/mol.

(b) La cadaverina, una sustancia olorosa producida por la acción de las bacterias en la carne, contiene 58.55% de C, 13.81% de H y 27.40% de N en masa; su masa molar es de 102.2 g/mol.

(c) La epinefrina (adrenalina), una hormona secretada al flujo sanguíneo en situaciones de peligro o estrés, contiene 59.0% de C, 7.1% de H, 26.2% de O y 7.7% de N en masa; su peso molecular (PM) es de alrededor de 180 uma.

3.51 **(a)** El análisis de combustión del tolueno, un disolvente orgánico común, da 5.86 mg de CO_2 y 1.37 mg de H_2O. Si el compuesto contiene solamente carbono y oxígeno, ¿cuál es su fórmula empírica? **(b)** El mentol, la sustancia que podemos oler en los jarabes para la tos mentolados, está compuesto por C, H y O. Una muestra de 0.1005 g de mentol se quema, lo que produce 0.2829 g de CO_2 y 0.1159 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica del mentol? Si el mentol tiene una masa molar de 156 g/mol, ¿cuál es su fórmula molecular?

3.52 **(a)** El olor característico de la piña se debe al butirato de etilo, un compuesto que contiene, carbono, hidrógeno y oxígeno. La combustión de 2.78 mg de butirato de etilo produce 6.32 mg de CO_2 y 2.58 mg de H_2O, ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto? **(b)** La nicotina, un componente del tabaco, está compuesta por C, H y N. Si una muestra de 5.250 mg de nicotina se quema, produce 14.242 mg de CO_2 y 4.083 mg de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de la nicotina? Si la nicotina tiene una masa molar de 160 ± 5 g/mol, ¿cuál es su fórmula molecular?

3.53 La sosa para lavar, un compuesto utilizado para acondicionar aguas duras empleadas para el lavado de ropa, es un hidrato, lo que significa que existe cierto número de molécu-

las de agua incluidas en su estructura sólida. Su fórmula se puede escribir como $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$, donde x es el número de moles de H_2O por mol de Na_2CO_3; al calentar 2.558 g de una muestra de sosa para lavar a 25°C, se pierde toda el agua de hidratación, lo que deja 0.948 g de Na_2CO_3, ¿cuál es el valor de x?

3.54 Las sales de Epsom, un fuerte laxante usado en la medicina veterinaria, es un hidrato, lo que significa que existe cierto número de moléculas de agua incluidas en su estructura sólida. La fórmula de las sales de Epsom se puede escribir como $MgSO_4 \cdot xH_2O$, donde x indica el número de moles de H_2O por mol de $MgSO_4$. Cuando calentamos 5.061 g de este hidrato a 250 °C, se pierde toda el agua de hidratación, y deja 2.472 g de $MgSO_4$, ¿cuál es el valor de x?

Cálculos basados en ecuaciones químicas

3.55 ¿Por qué es indispensable utilizar ecuaciones químicas balanceadas para determinar la cantidad de un producto que se forma a partir de una cantidad dada de un reactivo?

3.56 ¿Qué partes de una ecuación química balanceada dan información acerca de los números relativos de moles de los reactivos y de los productos que intervienen en una reacción?

3.57 El ácido fluorhídrico, HF(*ac*), no se puede almacenar en botellas de vidrio debido a que los compuestos llamados silicatos que existen en el vidrio reaccionan con el HF(*ac*). Por ejemplo, el silicato de sodio (Na_2SiO_3) reacciona de la siguiente manera:

$$Na_2SiO_3(s) + 8\,HF(ac) \longrightarrow H_2SiF_6(ac) + 2\,NaF(ac) + 3\,H_2O(l)$$

(a) ¿Cuántos moles de HF se necesitan para reaccionar con 0.300 moles de Na_2SiO_3?
(b) ¿Cuántos gramos de NaF se forman cuando 0.500 moles de HF reaccionan con Na_2SiO_3 en exceso?
(c) ¿Cuántos gramos de Na_2SiO_3 pueden reaccionar con 0.800 g de HF?

3.58 La fermentación de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) producen alcohol etílico (C_2H_5OH) y CO_2:

$$C_6H_{12}O_6(ac) \longrightarrow 2\,C_2H_5OH(ac) + 2\,CO_2(g)$$

(a) ¿Cuántos moles de CO_2 se producen cuando 0.400 moles de $C_6H_{12}O_6$ reaccionan de esta manera?
(b) ¿Cuántos gramos de $C_6H_{12}O_6$ se necesitan para formar 7.50 g de C_2H_5OH?
(c) ¿Cuántos gramos de CO_2 se forman cuando se producen 7.50 g de C_2H_5OH?

3.59 Diversas marcas de antiácidos utilizan $Al(OH)_3$ para que reaccione con el ácido estomacal, el cual contiene principalmente HCl:

$$Al(OH)_3(s) + HCl(ac) \longrightarrow AlCl_3(ac) + H_2O(l)$$

(a) Balancee la ecuación.
(b) Calcule el número de gramos de HCl que pueden reaccionar con 0.500 g de $Al(OH)_3$.
(c) Calcule el número de gramos de $AlCl_3$ y el número de gramos de H_2O formados al reaccionar 0.500 g de $Al(OH)_3$.
(d) Muestre que sus cálculos en los incisos (b) y (c) son consistentes con la ley de conservación de la masa.

3.60 Una mena de hierro contiene Fe_2O_3 junto con otras sustancias. La reacción del compuesto de hierro con CO produce hierro metálico:

$$Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

(a) Balancee la ecuación.
(b) Calcule el número de gramos de CO que pueden reaccionar con 0.150 kg de Fe_2O_3.
(c) Calcule el número de gramos de Fe y el número de gramos de CO_2 formados al reaccionar 0.150 kg de Fe_2O_3.
(d) Muestre que sus cálculos en los incisos (b) y (c) son consistentes con la ley de la conservación de la masa.

3.61 El sulfuro de aluminio reacciona con agua para formar hidróxido de aluminio y sulfuro de hidrógeno. **(a)** Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. **(b)** ¿Cuántos gramos de hidróxido de aluminio se obtienen a partir de 14.2 g de sulfuro de aluminio?

3.62 El hidruro de calcio reacciona con agua para formar hidróxido de calcio e hidrógeno gaseoso. **(a)** Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. **(b)** ¿Cuántos gramos de hidruro de calcio se necesitan para formar 8.500 g de hidrógeno?

3.63 Las bolsas de aire de los automóviles se inflan cuando la azida de sodio, NaN_3, se descompone rápidamente en sus elementos constituyentes:

$$2\,NaN_3(s) \longrightarrow 2\,Na(s) + 3\,N_2(g)$$

(a) ¿Cuántos moles de N_2 se producen por la descomposición de 1.50 moles de NaN_3?
(b) ¿Cuántos gramos de NaN_3 se requieren para formar 10.0 g de nitrógeno gaseoso?
(c) ¿Cuántos gramos de NaN_3 se requieren para producir 10.0 ft^3 de nitrógeno gaseoso, aproximadamente el volumen de una bolsa de aire de automóvil, si el gas tiene una densidad de 1.25 g/L?

3.64 La combustión completa del octano, C_8H_{18}, el principal componente de la gasolina, se lleva a cabo de la siguiente manera:

$$2\,C_8H_{18}(l) + 25\,O_2(g) \longrightarrow 16\,CO_2(g) + 18\,H_2O(g)$$

(a) ¿Cuántos moles de O_2 se requieren para quemar 1.25 moles de C_8H_{18}?
(b) ¿Cuántos gramos de O_2 se requieren para quemar 10.0 g de C_8H_{18}?
(c) El octano tiene una densidad de 0.692 g/mL a 20 °C. ¿Cuántos gramos de O_2 se requieren para quemar 1.00 gal de C_8H_{18}?

3.65 Permitimos que una pieza de papel de aluminio de 1.00 cm cuadrado y 0.550 mm de espesor reaccione con bromo para formar bromuro de aluminio, como podemos ver en la siguiente fotografía.

(a) ¿Cuántos moles de aluminio se utilizaron? (la densidad del aluminio es 2.699 g/cm^3) **(b)** ¿Cuántos gramos de bromuro de aluminio se forman, asumiendo que el aluminio reacciona por completo?

3.66 La detonación de nitroglicerina se lleva a cabo de la siguiente manera:

$$4\ C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 6\ N_2(g) + O_2(g) + 10\ H_2O(g)$$

(a) Si se detona una muestra que contiene 2.00 mL de nitroglicerina (densidad = 1.592 g/mL), ¿cuántos moles totales de gas se producen? **(b)** Si cada mol de gas ocupa 55 L bajo las condiciones de la explosión, ¿cuántos litros de gas se producen? **(c)** ¿Cuántos gramos de N_2 se producen durante la detonación?

Reactivos limitantes: rendimientos teóricos

3.67 **(a)** Defina los términos *reactivo limitante* y *reactivo en exceso* **(b)** ¿Por qué las cantidades de productos formados en una reacción están determinadas sólo por la cantidad del reactivo limitante? **(c)** ¿Por qué debe basar la elección de que compuesto es el reactivo limitante en su número inicial de moles, y no en su masa inicial en gramos?

3.68 **(a)** Defina los términos *rendimiento teórico*, *rendimiento real* y *rendimiento porcentual*. **(b)** ¿Por qué el rendimiento real de una reacción casi siempre es menor que el rendimiento teórico? **(c)** ¿Podrá una reacción tener alguna vez un rendimiento real del 110%?

3.69 Un fabricante de bicicletas tiene 4815 ruedas, 2305 monturas y 2255 manubrios. **(a)** ¿Cuántas bicicletas se pueden fabricar con estas partes? **(b)** ¿Cuántas partes sobran de cada tipo? **(c)** ¿Cuál es la parte que limita la producción de bicicletas?

3.70 Una planta embotelladora tiene 121,515 botellas con una capacidad de 355 mL, 122,500 tapas y 40,875 L de bebida. **(a)** ¿Cuántas botellas se pueden llenar y tapar? **(b)** ¿Cuánto sobra de cada cosa? **(c)** ¿Cuál es el componente que limita la producción?

3.71 El hidróxido de sodio reacciona con dióxido de carbono de la siguiente manera:

$$2\ NaOH(s) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l)$$

¿Cuál reactivo es el limitante cuando permitimos la reacción de 1.85 moles de NaOH y 1.00 mol de CO_2?, ¿cuántos moles de Na_2CO_3 se producen? ¿Cuántos moles del reactivo en exceso quedan, una vez concluida la reacción?

3.72 El hidróxido de aluminio reacciona con ácido sulfúrico de la siguiente manera:

$$2\ Al(OH)_3(s) + 3\ H_2SO_4(ac) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(ac) + 6\ H_2O(l)$$

¿Cuál reactivo es el limitante cuando permitimos la reacción de 0.500 moles de $Al(OH)_3$ y 0.500 mol de H_2SO_4? ¿Cuántos moles de $Al_2(SO_4)_3$ se producen bajo estas condiciones? ¿Cuántos moles del reactivo en exceso quedan una vez concluida la reacción?

3.73 El burbujeo producido por una tableta de Alka-Seltzer® al disolverse en agua se debe a la reacción entre el bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) y el ácido cítrico ($H_3C_6H_5O_7$):

$$3\ NaHCO_3(ac) + H_3C_6H_5O_7(ac) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l) + Na_3C_6H_5O_7(ac)$$

En cierto experimento permitimos la reacción de 1.00 g de bicarbonato de sodio y 1.00 g de ácido cítrico. **(a)** ¿Cuál es el reactivo limitante? **(b)** ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se forman? **(c)** ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan una vez que se consume todo el reactivo limitante?

3.74 Uno de los pasos en el proceso comercial para convertir amoniaco en ácido nítrico es la conversión de NH_3 a NO:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

En cierto experimento, 1.50 g de NH_3 reacciona con 2.75 g de O_2. **(a)** ¿Cuál es el reactivo limitante? **(b)** ¿Cuántos gramos de NO y de H_2O se forman? **(c)** ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan una vez que el reactivo limitante se consume? **(d)** Muestre que los cálculos en los incisos (b) y (c) son consistentes con la ley de la conservación de la masa.

3.75 Las disoluciones de carbonato de sodio y de nitrato de plata reaccionan para formar carbonato de plata sólido y una disolución de nitrato de sodio. Una disolución que contiene 3.50 g de carbonato de sodio se mezcla con una que contiene 5.00 g de nitrato de plata. ¿Cuántos gramos de carbonato de sodio, nitrato de plata, carbonato de plata y nitrato de sodio están presentes una vez que se completa la reacción?

3.76 Las disoluciones de ácido sulfúrico y acetato de plomo(II) reaccionan para formar sulfato de plomo(II) sólido y una disolución de ácido acético. Si se mezclan 7.50 g de ácido sulfúrico y 7.50 g de acetato de plomo(II), calcule el número de gramos de ácido sulfúrico, acetato de plomo(II), sulfato de plomo(II) y ácido acético presentes en la mezcla después de finalizada la reacción.

3.77 Cuando el benceno (C_2H_6) reacciona con bromo (Br_2), se obtiene bromobenceno (C_6H_5Br):

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HBr$$

(a) ¿Cuál es el rendimiento teórico de bromobenceno cuando 30.0 g de benceno reaccionan con 65.0 g de bromo? **(b)** Si el rendimiento real de bromobenceno es de 43.3 g, cuál es el rendimiento porcentual?

3.78 Cuando el etano (C_2H_6) reacciona con cloro (Cl_2), el producto principal es C_2H_5Cl; pero también se obtienen pequeñas cantidades de otros productos que contienen Cl, tales como el $C_2H_4Cl_2$. La formación relativa de estos productos reduce el rendimiento de C_2H_5Cl. **(a)** Calcule el

rendimiento teórico de C_2H_5Cl cuando 125 g de C_2H_6 reaccionan con 255 g de Cl_2, asumiendo que C_2H_6 y Cl_2 reaccionan solamente para formar C_2H_5Cl y HCl. **(b)** Calcule el rendimiento porcentual de C_2H_5Cl si la reacción produce 206 g de C_2H_5Cl.

3.79 El sulfuro de hidrógeno es una impureza del gas natural que se debe remover. Un método común para eliminarlo es el llamado proceso de Claus, el cual se basa en la reacción:

$$8\,H_2S(g) + 4\,O_2(g) \longrightarrow S_8(l) + 8\,H_2O(g)$$

Bajo condiciones normales, el proceso de Claus da como rendimiento un 98% de S_8 a partir de H_2S. Si usted comienza con 30.0 gramos de H_2S y 50.0 gramos de O_2, ¿cuántos gramos de S_8 se producirán, asumiendo un rendimiento del 98%?

3.80 Cuando el sulfuro de hidrógeno gaseoso se burbujea dentro de una disolución de hidróxido de sodio, la reacción forma sulfuro de sodio y agua. ¿Cuántos gramos de sulfuro de sodio se forman si en una disolución que contiene 2.00 g de hidróxido de sodio se burbujean 1.50 g de sulfuro de hidrógeno, asumiendo que el sulfuro de sodio tiene un 92% de rendimiento?

EJERCICIOS ADICIONALES

3.81 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para **(a)** la combustión completa del ácido acético (CH_3COOH), el componente activo principal del vinagre; **(b)** la descomposición del hidróxido de calcio sólido en óxido de calcio sólido y vapor de agua; **(c)** la reacción de combinación entre el níquel metálico y el gas cloro.

3.82 La efectividad de los fertilizantes nitrogenados depende tanto de su habilidad para liberar el nitrógeno a las plantas, como de la cantidad de nitrógeno que ellas pueden liberar. Cuatro de los fertilizantes con nitrógeno más comunes son el amoniaco, nitrato de amoniaco, sulfato de amoniaco y urea [$(NH_2)_2CO$]. Clasifique estos fertilizantes en términos del porcentaje en masa de nitrógeno que contienen.

3.83 **(a)** El diamante es una forma natural de carbono puro. ¿Cuántos moles de carbono hay en 1.25 quilates de diamante (1 quilate = 0.200 g)? ¿Cuántos átomos hay en este diamante? **(b)** La fórmula molecular del ácido acetilsalicílico (aspirina), uno de los analgésicos más comunes, es $C_9H_8O_4$. ¿Cuántos moles de $C_9H_8O_4$ hay en una tableta de 0.500 g de aspirina? ¿Cuántas moléculas de $C_9H_8O_4$ hay en esta tableta?

3.84 **(a)** Una molécula de un antibiótico conocido como penicilina G tiene una masa de 5.342×10^{-21} g. ¿Cuál es la masa molar de esta penicilina? **(b)** La hemoglobina, la proteína que transporta el oxígeno en las células de los glóbulos rojos, tiene cuatro átomos de hierro por molécula y contiene 0.340% de hierro en masa. Calcule la masa molar de la hemoglobina.

3.85 En la actualidad se investigan cristales muy pequeños compuestos por grupos que van de 1000 a 100,000 átomos, llamados puntos cuánticos para su uso en dispositivos electrónicos.

(a) Un punto cuántico está hecho de silicio sólido con la forma de una esfera, con un diámetro de 4 nm. Calcule la masa del punto cuántico, utilizando la densidad del silicio (2.3 g/cm^3).

(b) ¿Cuántos átomos de silicio hay en un punto cuántico?

(c) La densidad del germanio es 5.325 g/cm^3. Si elabora un punto cuántico de 4 nm de germanio, ¿cuántos átomos de Ge contendrá? Asuma que el punto es una esfera.

3.86 La serotonina es un compuesto que conduce los impulsos nerviosos a través del cerebro. Contiene 68.2% en masa de C, 6.86% en masa de H, 15.9% en masa de N y 9.08% en masa de O. Su masa molar es 176 g/mol. Determine su fórmula molecular.

3.87 La dieta del koala se basa exclusivamente en hojas de eucalipto. Su sistema digestivo destoxifica el aceite de eucalipto, un veneno para otros animales. El elemento activo en el aceite de eucalipto es una sustancia llamada eucaliptol, la cual contiene 77.87% de C, 11.76% de H y el resto de O. **(a)** ¿Cuál es la fórmula empírica de esta sustancia? **(b)** Un espectro de masa de eucaliptol muestra un pico alrededor de los 154 uma. ¿Cuál es la fórmula molecular de la sustancia?

3.88 La vainillina, el saborizante dominante en la vainilla, contiene C, H y O. Cuando se lleva a cabo la combustión completa de 1.05 g de esta sustancia, se producen 2.43 g de CO_2 y 0.50 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de la vainillina?

[3.89] Se encontró un compuesto orgánico que contiene solamente C, H y Cl. Cuando se lleva a cabo la combustión completa en el aire de una muestra de 1.50 g del compuesto, se forman 3.52 g de CO_2. En un experimento aparte el cloro de una muestra de 1.00 g del compuesto se convirtió en 1.27 g de AgCl. Determine la fórmula empírica del compuesto.

[3.90] Se analizó un compuesto oxibromato, $KBrO_x$, donde x es desconocida, y se encontró que contiene 52.92% de Br. ¿Cuál es el valor de x?

[3.91] Un elemento X forma un yoduro (XI_3) y un cloruro (XCl_3). El yoduro se convierte cuantitativamente en el cloruro al calentarse en una corriente de cloro gaseoso:

$$2\,XI_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,XCl_3 + 3\,I_2$$

Si tratamos 0.5000 g de XI_3, obtenemos 0.2360 g de XCl_3. **(a)** Calcule el peso atómico del elemento X. **(b)** Identifique el elemento X.

3.92 Si 1.5 moles de cada uno de los siguientes compuestos hace combustión completa con oxígeno, ¿cuál de ellos producirá el mayor número de moles de H_2O? ¿Cuál producirá menos? Explique. C_2H_5OH, C_3H_8, $CH_3CH_2COH_3$.

3.93 Un método utilizado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) para determinar la concentración de ozono en el aire consiste en hacer pasar la muestra de aire a través de un "generador de burbujas" que contiene yoduro de sodio, el cual elimina el ozono de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$O_3(g) + 2\,NaI(ac) + H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + I_2(s) + 2\,NaOH(ac)$$

(a) ¿Cuántos moles de yoduro de sodio son necesarios para eliminar 5.95×10^{-6} moles de O_3? **(b)** ¿Cuántos gramos de yoduro de sodio son necesarios para eliminar 1.3 mg de O_3?

3.94 Una planta química utiliza energía eléctrica para descomponer disoluciones acuosas de NaCl para generar Cl_2, H_2 y NaOH:

$$2\,NaCl(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(ac) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Si la planta produce diariamente 1.5×10^6 kg (1500 toneladas métricas) de Cl_2, estime las cantidades producidas de H_2 y NaOH.

3.95 La grasa almacenada en la joroba de un camello es tanto una fuente de energía como de agua. Calcule la masa de H_2O que produce el metabolismo a partir de 1.0 kg de grasa; asuma que la grasa consiste por completo de triestearina ($C_{57}H_{10}O_6$), una grasa animal común, y asuma que durante el metabolismo, la triestearina reacciona con O_2 para formar solamente CO_2 y H_2O.

[3.96] Cuando los hidrocarburos se queman en una cantidad limitada de aire, se forma tanto CO como CO_2. Al hacer combustión en el aire 0.450 g de un hidrocarburo en especial, se forman 0.467 g de CO, 0.733 g de CO_2 y 0.450 g de H_2O. **(a)** ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto? **(b)** ¿Cuántos gramos de O_2 se utilizaron en la reacción? **(c)** ¿Cuántos gramos se hubieran necesitado para una combustión completa?

3.97 Una mezcla de $N_2(g)$ y $H_2(g)$ reacciona dentro de un contenedor cerrado para formar amoniaco, $NH_3(g)$. La reacción cesa antes de que cualquier reactivo se consuma por completo. En este punto están presentes 3.0 moles de N_2, 3.0 moles de H_2 y 3.0 moles de NH_3. ¿Cuántos moles de N_2 y de H_2 estaban presentes originalmente?

[3.98] Si se calienta una mezcla que contiene $KClO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$ y KCl, produce los gases CO_2, O_2 y H_2O de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$$
$$2\,KHCO_3(s) \longrightarrow K_2O(s) + H_2O(g) + 2\,CO_2(g)$$
$$K_2CO_3(s) \longrightarrow K_2O(s) + CO_2(g)$$

El KCl no reacciona bajo las condiciones de la reacción. Si 100.0 g de la mezcla producen 1.80 g de H_2O, 13.20 g de CO_2 y 4.00 g de O_2, ¿cuál era la composición de la mezcla original? (asuma una reacción de descomposición completa de la mezcla).

3.99 Si se enciende una mezcla de 10.0 g de acetileno (C_2H_2) y 10.0 g oxígeno (O_2), la reacción de combustión resultante produce CO_2 y H_2O. **(a)** Escriba la ecuación química balanceada para esta reacción. **(b)** ¿Cuál es el reactivo limitante? **(c)** ¿Cuántos gramos de C_2H_2, O_2, CO_2 y H_2O están presentes después de que la reacción se completa?

3.100 La aspirina ($C_9H_8O_4$) se produce a partir de ácido salicílico ($C_7H_6O_3$) y anhídrido acético ($C_4H_6O_3$):

$$C_7H_6O_3 + C_4H_6O_3 \longrightarrow C_9H_8O_4 + HC_2H_3O_2$$

(a) ¿Cuánto ácido salicílico se requiere para producir 1.5×10^2 kg de aspirina, asumiendo que todo el ácido salicílico se convierte en aspirina? **(b)** ¿Cuánto ácido salicílico se requiere si solamente el 80% de este ácido se convierte en aspirina? **(c)** ¿Cuál es el rendimiento teórico de una aspirina si se permite la reacción de 185 kg de ácido salicílico con 125 kg de anhídrido acético? (d) Si la situación descrita en el inciso (c) produce 182 kg de aspirina, ¿cuál es el rendimiento porcentual?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

Estos ejercicios requieren habilidades adquiridas en los capítulos anteriores, así como las habilidades adquiridas en este capítulo.

3.101 Considere una muestra de carbonato de calcio en la forma de un cubo que mide 2.005 in por cada lado. Si la muestra tiene una densidad de 2.71 g/cm^3, ¿cuántos átomos de oxígeno contiene?

3.102 **(a)** Se le hace entrega de un cubo de plata metálica que mide 1.000 cm por lado. La densidad de la plata es 10.5 g/cm^3. ¿Cuántos átomos hay en el cubo? **(b)** Debido a que los átomos tienen forma esférica, no pueden ocupar todo el espacio del cubo. Los átomos de plata se empacan en un sólido de tal manera que el 74% del volumen del sólido está en realidad lleno con átomos de plata. Calcule el volumen de un solo átomo de plata. **(c)** Mediante el volumen de un átomo de plata y la fórmula para el volumen de una esfera, calcule el radio de un átomo de plata en angstroms.

3.103 **(a)** Si un automóvil viaja 225 mi con un rendimiento de 20.5 mi/gal de gasolina, ¿cuántos kilogramos de CO_2 se producen? Asuma que la gasolina está compuesta por octano, $C_8H_{18}(l)$, cuya densidad es 0.69 g/mL. **(b)** Repita el cálculo para una camioneta que tiene un rendimiento de 5 mi/gal de gasolina.

3.104 En 1865 un químico reportó que hizo reaccionar una cantidad previamente pesada de plata pura con ácido nítrico y recuperó toda la plata como nitrato de plata puro. Se calculó que la relación de masa entre la plata y el nitrato de plata fue de 0.634985. Utilizando únicamente dicha relación y los valores aceptados actualmente para los pesos atómicos de la plata y el oxígeno, calcule el peso atómico del nitrógeno. Compare este peso atómico calculado con el valor aceptado actualmente.

3.105 Cierta especie de carbón (hulla) contiene 2.5% en masa de azufre. Cuando se quema esta hulla en una planta de energía, el azufre se convierte en dióxido de azufre gaseoso, el cual es un contaminante. Para reducir las emisiones de dióxido de sulfuro, se usa el óxido de calcio (cal). El dióxido de azufre reacciona con el óxido de calcio para formar sulfito de calcio sólido. **(a)** Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. **(b)** Si la hulla se quema en una planta de energía que utiliza 2000 toneladas de hulla al día, ¿cuál es la masa de óxido de calcio necesaria diariamente para eliminar el dióxido de azufre? **(c)** ¿Cuántos gramos de sulfito de calcio se producen diariamente en esta planta?

3.106 El cobre es un excelente conductor eléctrico, utilizado comúnmente en la elaboración de circuitos eléctricos. Para la producción de un circuito impreso en la industria electrónica, se lamina una capa de cobre sobre un tablero de plástico. Después se imprime un patrón de circuito sobre el tablero mediante el uso de un polímero químicamente resistente. Luego el tablero es expuesto a un baño químico que reacciona con el cobre expuesto, lo que deja el circuito de cobre deseado, el cual se ha protegido mediante la capa extra de polímero. Por último, un disolvente elimina el polímero. Una reacción utilizada para eliminar el cobre expuesto del tablero del circuito es:

$$Cu(s) + Cu(NH_3)_4Cl_2(ac) + 4\,NH_3(ac) \longrightarrow 2\,Cu(NH_3)_4Cl(ac)$$

Una planta necesita producir 5000 tableros de circuito, cada uno con una superficie de 2.0 in × 3.0 in. Los tableros se cubren con una capa de cobre de 0.65 mm. En un procesamiento posterior, se elimina el 85% de cobre. El cobre tiene una densidad de 8.96 g/cm^3. Calcule las masas de $Cu(NH_3)_4Cl_2$ y NH_3 necesarias para producir los tableros de circuito, suponiendo que la reacción utilizada da un 97% de rendimiento.

3.107 El cianuro de hidrógeno, HCN, es un gas venenoso. La dosis letal es de aproximadamente 300 mg de HCN por kilogramo de aire inhalado. **(a)** Calcule la cantidad de HCN que produce la dosis letal en un laboratorio pequeño que mide 12 × 15 × 8.0 ft. La densidad del aire a 26 °C es de 0.00118 g/cm^3. **(b)** Si el HCN se forma por la reacción de NaCN con un ácido como el H_2SO_4, ¿qué masa de NaCN nos da la dosis letal en el laboratorio?

$$2\,NaCN(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\,HCN(g)$$

(c) El HCN se forma cuando se queman fibras sintéticas que contienen Orlón® o Acrilán®. El Acrilán® tiene la fórmula empírica CH_2CHCN, por lo que el HCN es el 50.9% en masa de la fórmula. Una alfombra mide 12 × 15 ft y contiene 30 oz de fibras de Acrilán® por yarda cuadrada de alfombra. Si la alfombra se quema, ¿se generará una dosis letal de HCN en la habitación? Asuma que el rendimiento de HCN de las fibras es del 20%, y que se consume el 50% de la alfombra.

3.108 La fuente de oxígeno que permite la combustión interna de un motor dentro de un automóvil es aire. El aire es una mezcla de gases, que son principalmente N_2 (~79%) y O_2 (~20%). En el cilindro de un motor de automóvil, el nitrógeno puede reaccionar con oxígeno para producir óxido nítrico gaseoso, NO. Mientras se emite NO desde el tubo de escape del automóvil, puede reaccionar con más oxígeno para producir dióxido de nitrógeno gaseoso. **(a)** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para ambas reacciones. **(b)** Tanto el óxido nítrico como el dióxido de nitrógeno son contaminantes que pueden generar lluvia ácida y calentamiento global; colectivamente, se les denomina gases "NO_x". En 2004, Estados Unidos emitió un estimado de 19 millones de toneladas de dióxido de nitrógeno hacia la atmósfera. ¿Cuántos gramos de dióxido de nitrógeno representa? **(c)** La producción de gases NO_x es una reacción secundaria no deseada del proceso de combustión del motor principal que convierte el octano, C_8H_{18}, en CO_2 y agua. Si se utiliza el 85% de oxígeno en un motor para la combustión del octano, y el resto se utiliza para producir dióxido de nitrógeno, calcule cuántos gramos de dióxido de nitrógeno se producirán durante la combustión de 500 gramos de octano.

CAPÍTULO 4

REACCIONES ACUOSAS Y ESTEQUIOMETRÍA DE DISOLUCIONES

VISTA DEL OCÉANO PACÍFICO a lo largo de la costa de California.

A CONTINUACIÓN...

4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas
Comenzaremos analizando la naturaleza de las sustancias disueltas en agua, ya sea que existan en el agua en forma de iones, moléculas o en una mezcla de ambos. Esta información es necesaria para comprender la naturaleza de los reactivos en disoluciones acuosas.

4.2 Reacciones de precipitación
Identificaremos las reacciones en las que los reactivos solubles generan un producto insoluble.

4.3 Reacciones ácido-base
Estudiaremos las reacciones en las que los protones, iones H^+, se transfieren entre los reactivos.

4.4 Reacciones de oxidación-reducción
Analizaremos las reacciones en las que los electrones se transfieren entre los reactivos.

4.5 Concentración de disoluciones
Veremos que la cantidad de un compuesto en un determinado volumen de disolución se conoce como *concentración*. La concentración puede expresarse de varias formas, la más común es en moles de compuesto por litro de disolución (*molaridad*).

4.6 Estequiometría de disoluciones y análisis químico
Utilizaremos lo que hemos aprendido sobre estequiometría y concentración, para calcular las cantidades o concentraciones de sustancias en disolución.

LAS AGUAS DEL OCÉANO PACÍFICO, que vemos en la fotografía de la costa de California que da inicio a este capítulo, forman parte del océano mundial que cubre casi dos terceras partes de nuestro planeta. El agua ha sido clave en gran parte de la historia de la evolución de la Tierra. Podemos decir casi con certeza que la vida misma se originó en el agua, y que la necesidad de agua que tienen todas las formas de vida ha ayudado a determinar diversas estructuras biológicas. Su propio cuerpo está formado por aproximadamente 60% en masa de agua. A lo largo de este texto veremos repetidamente que el agua posee muchas propiedades inusuales, que son esenciales para la existencia de la vida en la Tierra.

Las aguas de los océanos del mundo no parecen muy distintas a las del lago Tahoe, o al agua que fluye del grifo de su cocina, pero el sabor del agua de mar es todo lo que se necesita para demostrar que existe una importante diferencia. El agua tiene la excepcional capacidad de disolver una gran cantidad de sustancias. El agua en la Tierra, ya sea de la llave, de un riachuelo en la montaña o del mar, invariablemente contiene diversas sustancias disueltas. Una disolución en la que el agua es el medio disolvente se conoce como **disolución acuosa**. El agua de mar es diferente de lo que conocemos como "agua dulce", ya que tiene una alta concentración total de sustancias iónicas disueltas.

El agua es el medio en el que se llevan a cabo la mayoría de las reacciones químicas dentro y fuera de nosotros. Los nutrientes disueltos en la sangre son transportados a nuestras células, en donde experimentan reacciones que nos ayudan a mantenernos

▲ **Figura 4.1 Cueva de piedra caliza.** Cuando el CO_2 se disuelve en agua, la disolución resultante es ligeramente ácida. Las cuevas de piedra caliza se forman por la acción disolvente de esta disolución ácida, que actúa sobre el $CaCO_3$ de la piedra caliza.

con vida. Las partes automotrices se oxidan cuando tienen contacto frecuente con disoluciones acuosas que contienen varias sustancias disueltas. Las espectaculares cuevas de piedra caliza (Figura 4.1 ◀) se forman por la acción disolvente del agua subterránea que contiene dióxido de carbono, $CO_2(ac)$:

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(ac) \longrightarrow Ca(HCO_3)_2(ac) \qquad [4.1]$$

En el capítulo 3 vimos algunos tipos sencillos de reacciones químicas y sus descripciones. En éste continuaremos estudiando reacciones químicas, pero nos enfocaremos en disoluciones acuosas. Gran parte de la química sucede en este tipo de disoluciones, por lo que debemos aprender el vocabulario y los conceptos que se utilizan para describir y comprender esta química. Además, ampliaremos los conceptos de estequiometría que aprendimos en el capítulo 3, considerando cómo se expresan y se utilizan las concentraciones de las disoluciones.

4.1 PROPIEDADES GENERALES DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS

Recuerde que una *disolución* es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. ∞ (Sección 1.2) La sustancia presente en mayor cantidad se conoce como disolvente. Las demás sustancias de la disolución se conocen como **solutos**; se dice que están disueltos en el disolvente. Por ejemplo, cuando una pequeña cantidad de cloruro de sodio (NaCl) se disuelve en una gran cantidad de agua, ésta es el disolvente y el cloruro de sodio es el soluto.

Propiedades electrolíticas

Imagine que prepara dos disoluciones acuosas, una disolviendo una cucharadita de sal de mesa (cloruro de sodio) en una taza de agua, y otra disolviendo una cucharadita de azúcar de mesa (sacarosa) en una taza de agua. Ambas disoluciones son transparentes e incoloras. ¿Cómo se diferencian? Una forma que puede no resultar inmediatamente obvia, es por su conductividad eléctrica: la disolución salina es buena conductora de electricidad, mientras que la azucarada no lo es.

Podemos saber si una disolución conduce la electricidad, utilizando un dispositivo como el que aparece en la figura 4.2 ▶. Para que se ilumine la bombilla, debe fluir una corriente eléctrica entre los dos electrodos que se encuentran inmersos en la disolución. Aunque el agua en sí es mala conductora de electricidad, la presencia de iones ocasiona que las disoluciones acuosas se vuelvan buenas conductoras. Los iones transportan la carga eléctrica de un electrodo al otro, cerrando el circuito eléctrico. Por lo tanto, la conductividad de las disoluciones de NaCl indica la presencia de iones en la disolución. La falta de conductividad de las disoluciones con sacarosa indica la ausencia de iones. Cuando el NaCl se disuelve en agua, la disolución contiene iones Na^+ y Cl^-, cada uno rodeado por moléculas de agua. Cuando la sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) se disuelve en agua, la disolución sólo contiene moléculas neutras de sacarosa rodeadas por moléculas de agua.

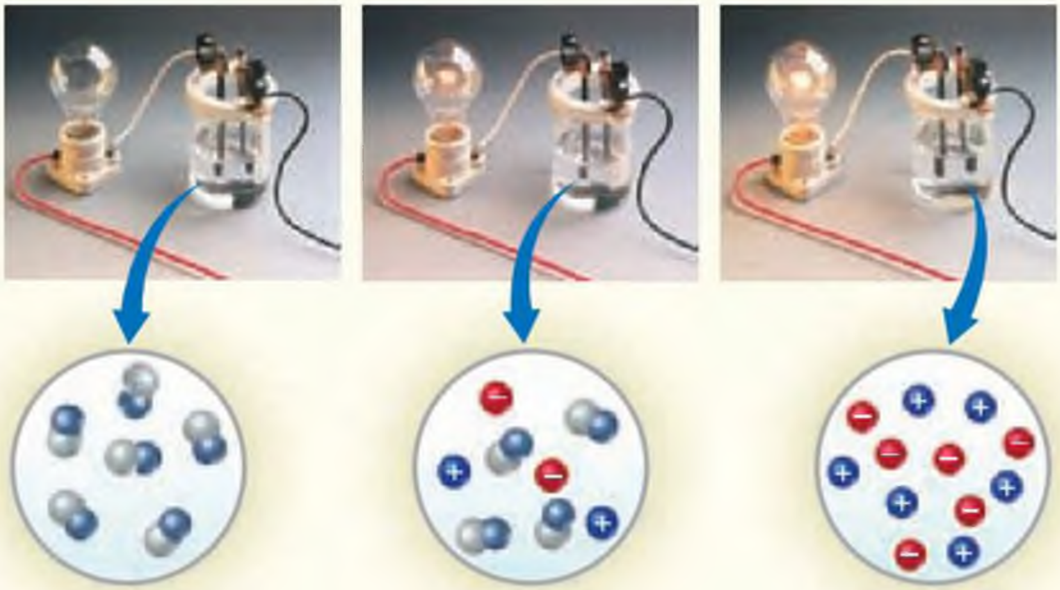
Una sustancia (como el NaCl) cuyas disoluciones acuosas contienen iones, se conoce como **electrolito**. Una sustancia (como la $C_{12}H_{22}O_{11}$) que no forma iones en disolución, se conoce como **no electrolito**. La diferencia entre el NaCl y la $C_{12}H_{22}O_{11}$ se debe en gran medida al hecho de que el NaCl es iónico, mientras que la $C_{12}H_{22}O_{11}$ es molecular.

Compuestos iónicos en agua

Recuerde que en la sección 2.7, y especialmente en la figura 2.23, vimos que el NaCl sólido consiste en un arreglo ordenado de iones Na^+ y Cl^-. Cuando el NaCl se disuelve en agua, cada ion se separa de la estructura sólida y se dispersa a través de la disolución, como muestra la figura 4.3(a) ▶. El sólido iónico se *disocia* en sus iones componentes conforme se disuelve.

PROPIEDADES ELECTROLÍTICAS

Una forma de diferenciar dos disoluciones acuosas es emplear un dispositivo que mide sus conductividades eléctricas. La capacidad de una disolución para conducir la electricidad depende del número de iones que contiene. Una disolución electrolítica contiene iones que sirven como transportadores de carga, lo que ocasiona que la bombilla se encienda.

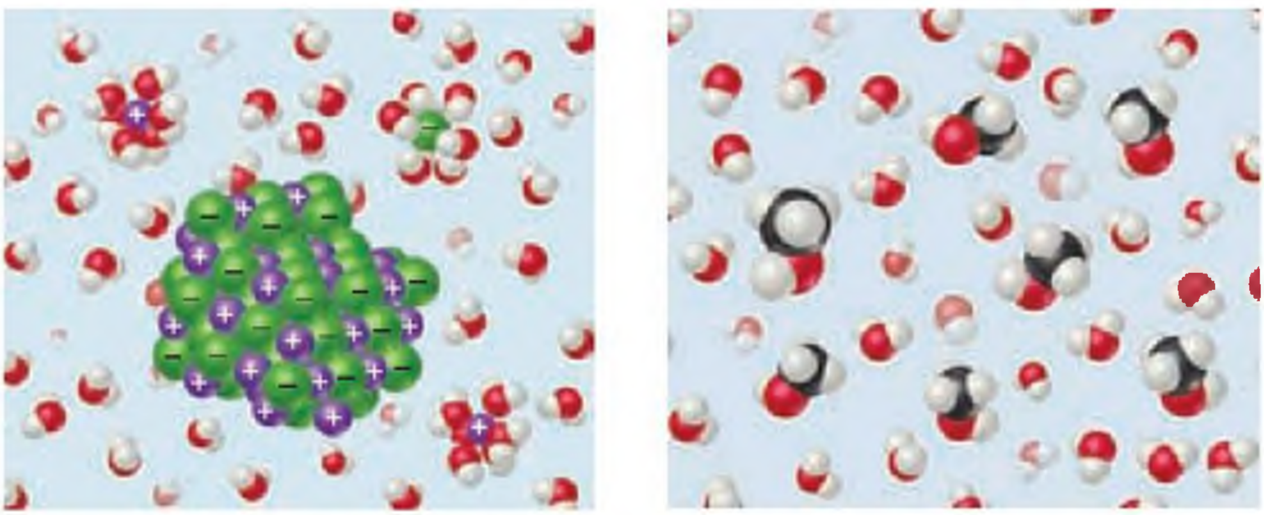


Sin iones
Una disolución no electrolítica no contiene iones, por lo que la bombilla no se enciende.

Pocos iones
Si la disolución contiene un pequeño número de iones, la bombilla sólo tendrá un brillo tenue.

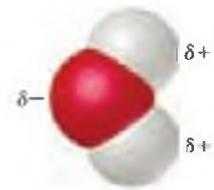
Muchos iones
Si la disolución contiene un gran número de iones, la bombilla brillará intensamente.

▲ **Figura 4.2 Medición de concentraciones iónicas a través de la conductividad.**



(a) (b)

▲ **Figura 4.3 Disolución en agua.** (a) Cuando un compuesto iónico se disuelve en agua, las moléculas de H_2O se separan, rodean y dispersan los iones en el líquido. (b) El metanol, CH_3OH, un compuesto molecular, se disuelve sin formar iones. Las moléculas del metanol contienen esferas negras, las cuales representan átomos de carbono. Tanto en el inciso (a) como en el (b), las moléculas de agua se han separado, para que las partículas del soluto puedan verse con mayor claridad.



El agua es un disolvente muy efectivo para compuestos iónicos. Aunque el agua es una molécula eléctricamente neutra, un extremo de la molécula (el átomo de O) es rico en electrones y tiene una carga parcial negativa, que se denota con $\delta-$. El otro extremo (átomos de H) tiene una carga parcial positiva, que se denota como $\delta+$, como se muestra en el margen. Los iones positivos (cationes) son atraídos por el extremo negativo del H_2O, y los iones negativos (aniones) son atraídos por el extremo positivo.

Cuando un compuesto iónico se disuelve, los iones son rodeados por moléculas de agua, como muestra la figura 4.3(a). Se dice que los iones están solvatados. En las ecuaciones químicas denotamos estos iones escribiéndolos como $Na^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$, donde "*ac*" es una abreviatura de "acuoso". ∞ (Sección 3.1) El proceso de **solvatación** ayuda a estabilizar a los iones en disolución, y evita que los cationes y los aniones se vuelvan a combinar. Además, debido a que los iones y sus "corazas" de moléculas de agua que los rodean pueden moverse libremente, los iones se dispersan uniformemente a través de la disolución.

Generalmente podemos predecir la naturaleza de los iones presentes en una disolución de un compuesto iónico, a partir del nombre químico de la sustancia. Por ejemplo, el sulfato de sodio (Na_2SO_4) se disocia en iones sodio (Na^+) y en iones sulfato (SO_4^{2-}). Debe recordar las fórmulas y las cargas de iones comunes (Tablas 2.4 y 2.5), para comprender las formas en que existen los compuestos iónicos en disolución acuosa.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué especies se encuentran disueltas en una disolución de **(a)** KCN, **(b)** $NaClO_4$?

Compuestos moleculares en agua

Cuando un compuesto molecular se disuelve en agua, la disolución generalmente consiste en moléculas intactas dispersas a través de la disolución. Como consecuencia, la mayoría de los compuestos moleculares son no electrolitos. Como hemos visto, el azúcar de mesa (sacarosa) es un ejemplo de un no electrolito. Como otro ejemplo, una disolución de metanol (CH_3OH) en agua consiste completamente en moléculas de CH_3OH dispersas en toda el agua [Figura 4.3(b)].

Sin embargo, unas cuantas sustancias moleculares tienen disoluciones acuosas que contienen iones. Los ácidos son los más importantes de estas disoluciones. Por ejemplo, cuando el $HCl(g)$ se disuelve en agua para formar ácido clorhídrico, $HCl(ac)$, se *ioniza*; es decir, se disocia en iones $H^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$.

Electrolitos fuertes y débiles

Dos categorías de electrolitos, fuertes y débiles, difieren en cuanto a su capacidad de conducir la electricidad. Los **electrolitos fuertes** son aquellos solutos que existen completamente en disolución, o casi por completo como iones. Básicamente todos los compuestos iónicos solubles (como el NaCl) y algunos compuestos moleculares (como el HCl) son electrolitos fuertes. Los **electrolitos débiles** son aquellos solutos que existen en disolución en su mayoría en forma de moléculas, con sólo una pequeña fracción en forma de iones. Por ejemplo, en una disolución de ácido acético (CH_3COOH) la mayor parte del soluto está presente en forma de moléculas de $CH_3COOH(ac)$; sólo una pequeña fracción (alrededor del 1%) del CH_3COOH está presente como iones $H^+(ac)$ y $CH_3COOH^-(ac)$.*

Debemos ser cuidadosos para no confundir hasta qué grado se disuelve un electrolito, con su calidad de fuerte o débil. Por ejemplo, el CH_3COOH es extremadamente soluble en agua, pero es un electrolito débil. Por otra parte, el $Ba(OH)_2$ no es muy soluble, pero la cantidad de sustancia que se disuelve se disocia casi por completo, por lo tanto, el $Ba(OH)_2$ es un electrolito fuerte.

**La fórmula química del ácido acético algunas veces se escribe como $HC_2H_3O_2$, con la parte ácida H escrita al principio de la fórmula, por lo que se parece a otros ácidos comunes, como el HCl. La fórmula CH_3COOH conforma la estructura molecular del ácido acético, con la parte ácida H junto al átomo de O al final de la fórmula.*

Cuando un electrolito débil como el ácido acético se ioniza en disolución, escribimos la reacción de la siguiente forma:

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac) \quad [4.2]$$

La dos flechas que apuntan en ambas direcciones implican que la reacción es significativa en ambos sentidos. En cualquier momento dado, algunas moléculas de CH_3COOH se ionizan para formar iones H^+ y CH_3COO^-. Al mismo tiempo, los iones H^+ y CH_3COO^- se vuelven a combinar para formar CH_3COOH. El balance entre estos procesos opuestos determina las cantidades relativas de iones y de moléculas neutras. Este balance produce un estado de **equilibrio químico**, en el que los números relativos de cada tipo de ion o molécula en la reacción son constantes en el tiempo. Esta condición de equilibrio varía de un electrolito débil a otro. Los equilibrios químicos son extremadamente importantes, por lo que dedicaremos los capítulos 15 a 17 a examinarlos detalladamente.

Los químicos utilizan dos flechas que señalan en ambas direcciones para representar la ionización de electrolitos débiles y una sola flecha para representar la ionización de electrolitos fuertes. Debido a que el HCl es un electrolito fuerte, escribimos la ecuación para su ionización de la siguiente forma:

$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac) \quad [4.3]$$

La ausencia de una flecha inversa indica que los iones H^+ y Cl^- no tienen tendencia a recombinarse en agua para formar moléculas de HCl.

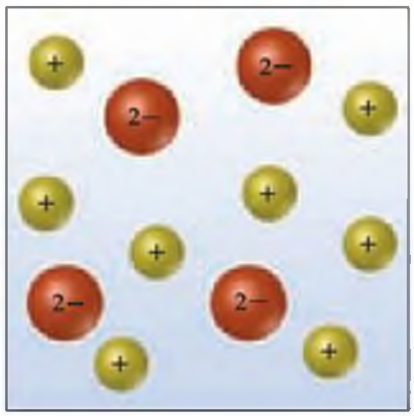
En las siguientes secciones veremos más de cerca cómo podemos utilizar la composición de un compuesto para predecir si es un electrolito fuerte, débil o un no electrolito. Por el momento, sólo debe recordar que *los compuestos iónicos solubles son electrolitos fuertes*. Los compuestos iónicos se distinguen por estar formados por metales y no metales, como el NaCl, el $FeSO_4$ y el $Al(NO_3)_3$, o compuestos que contienen el ion amonio, NH_4^+, como el NH_4Br y el $(NH_4)_2CO_3$.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué soluto ocasionará que la bombilla del experimento en la figura 4.2 se ilumine con mayor intensidad, CH_3OH o $MgBr_2$?

EJERCICIO RESUELTO 4.1 | **Cómo relacionar los números relativos de aniones y cationes con sus fórmulas químicas**

El diagrama de la derecha representa una disolución acuosa de uno de los siguientes compuestos: $MgCl_2$, KCl o K_2SO_4. ¿Cuál es la disolución que mejor representa el diagrama?



SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide asociar las esferas cargadas del diagrama con los iones presentes en una disolución de una sustancia iónica.

Estrategia: Examinamos las sustancias iónicas dadas en el problema, para determinar los números relativos y las cargas de los iones que cada una contiene. Después correlacionamos estas especies iónicas cargadas con las que aparecen en el diagrama.

Resolución: El diagrama muestra el doble de cationes que de aniones, lo que concuerda con la fórmula K_2SO_4.

Comprobación: Observe que la carga total neta del diagrama es cero, como debe ser si representa a una sustancia iónica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si fuera a dibujar diagramas (como el que aparece a la derecha) para representar disoluciones acuosas de cada uno de los siguientes compuestos iónicos, ¿cuántos aniones dibujaría si el diagrama tuviera seis cationes? **(a)** $NiSO_4$, **(b)** $Ca(NO_3)_2$, **(c)** Na_3PO_4, **(d)** $Al_2(SO_4)_3$.

Respuestas: **(a)** 6, **(b)** 12, **(c)** 2, **(d)** 9.

4.2 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

La figura 4.4▼ muestra la mezcla de dos disoluciones transparentes. Una de ellas contiene nitrato de plomo, $Pb(NO_3)_2$, y la otra contiene yoduro de potasio (KI). La reacción entre estos dos solutos genera un producto amarillo insoluble. Las reacciones que dan como resultado la formación de un producto insoluble se conocen como **reacciones de precipitación**. Un **precipitado** es un sólido insoluble formado por una reacción en disolución. En la figura 4.4, el precipitado es yoduro de plomo (PbI_2), un compuesto que tiene muy poca solubilidad en agua:

$$Pb(NO_3)_2(ac) + 2\,KI(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2\,KNO_3(ac) \qquad [4.4]$$

El otro producto de esta reacción, nitrato de potasio (KNO_3), permanece en disolución.

Las reacciones de precipitación se efectúan cuando ciertos pares de iones con cargas opuestas se atraen entre sí con tal fuerza, que forman un sólido iónico insoluble. Para predecir si ciertas combinaciones de iones forman compuestos insolubles, debemos considerar algunas reglas (o patrones) relacionados con las solubilidades de los compuestos iónicos comunes.

Reglas de solubilidad de compuestos iónicos

La **solubilidad** de una sustancia a una temperatura dada es la cantidad de sustancia que puede disolverse en una cantidad dada de disolvente a la temperatura dada. Por

▼ **Figura 4.4 Una reacción de precipitación.**

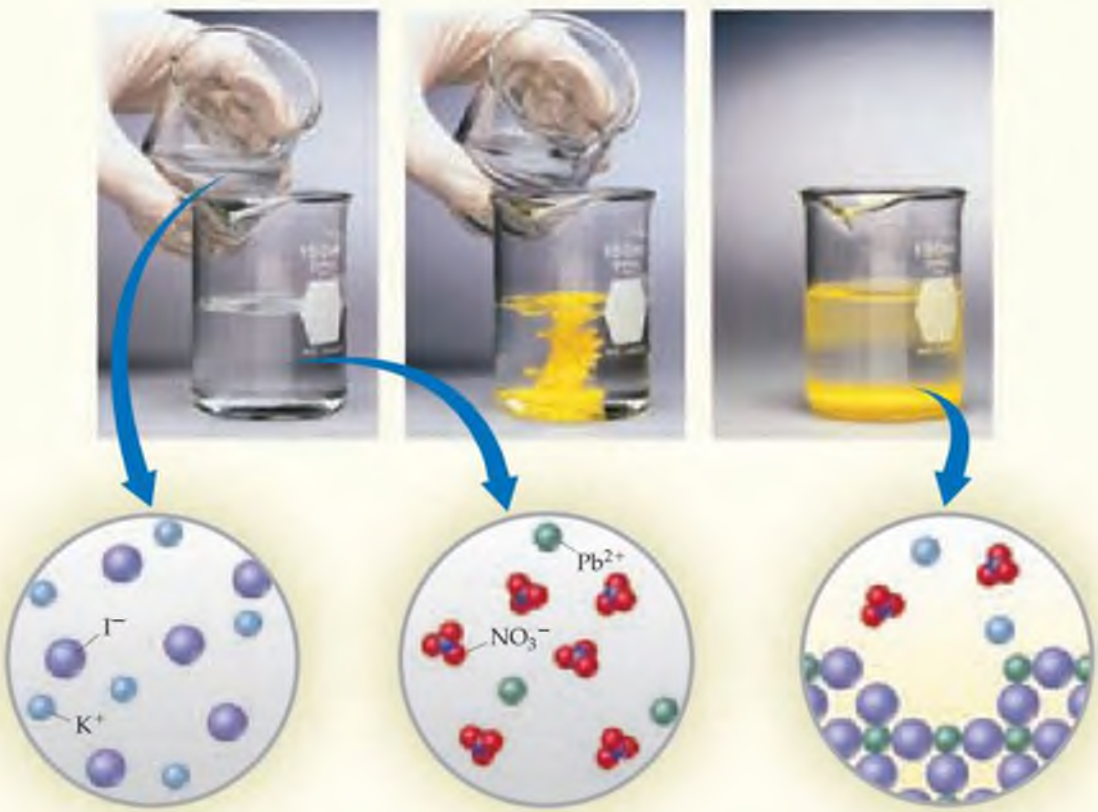


TABLA 4.1 ■ Reglas de solubilidad de algunos compuestos iónicos comunes en agua

Compuestos iónicos solubles		Excepciones importantes
Compuestos que contienen	NO_3^-	Ninguna
	CH_3COO^-	Ninguna
	Cl^-	Compuestos de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	Br^-	Compuestos de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	I^-	Compuestos de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
	SO_4^{2-}	Compuestos de Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos iónicos insolubles		**Excepciones importantes**
Compuestos que contienen	S^{2-}	Compuestos de NH_4^+, los cationes de metales alcalinos, y Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}
	CO_3^{2-}	Compuestos de NH_4^+, los cationes de metales alcalinos
	PO_4^{3-}	Compuestos de NH_4^+, los cationes de metales alcalinos
	OH^-	Compuestos de cationes de metales alcalinos, y NH_4^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}

ejemplo, sólo 1.2×10^{-3} moles de PbI_2 se disuelven en un litro de agua a 25 °C. En nuestras explicaciones, a cualquier sustancia con una solubilidad menor que 0.01 mol/L la llamaremos *insoluble*. En esos casos, la atracción entre iones con cargas opuestas en el sólido es demasiado grande para que las moléculas de agua separen de manera significativa a los iones; la sustancia permanece prácticamente sin disolver.

Desafortunadamente, no existen reglas basadas en propiedades físicas sencillas, como la carga iónica, que nos ayuden a predecir si un compuesto iónico en particular será soluble. Sin embargo, las observaciones experimentales han llevado a reglas empíricas para predecir la solubilidad de los compuestos iónicos. Por ejemplo, los experimentos muestran que todos los compuestos iónicos comunes que contienen el anión nitrato, NO_3^-, son solubles en agua. La tabla 4.1 ▲ resume las reglas de solubilidad de algunos compuestos iónicos comunes. Esta tabla está organizada de acuerdo con el anión del compuesto, pero también revela hechos muy importantes acerca de los cationes. Observe que *todos los compuestos iónicos comunes formados por los iones de metales alcalinos (grupo 1A de la tabla periódica) y por el ion amonio* (NH_4^+) *son solubles en agua*.

EJERCICIO RESUELTO 4.2 | Uso de las reglas de solubilidad

Clasifique los siguientes compuestos iónicos, como solubles o insolubles en agua: **(a)** carbonato de sodio (Na_2CO_3), **(b)** sulfato de plomo ($PbSO_4$).

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona los nombres y fórmulas de dos compuestos iónicos, y se nos pide predecir si son solubles o insolubles en agua.

Estrategia: Podemos utilizar la tabla 4.1 para responder la pregunta. Entonces, debemos enfocarnos en el anión de cada compuesto, ya que la tabla está organizada por aniones.

Resolución:
(a) De acuerdo con la tabla 4.1, la mayoría de los carbonatos son insolubles. Pero los carbonatos de cationes de metales alcalinos (como el ion sodio) son una excepción, y son solubles. Por lo tanto, el Na_2CO_3 es soluble en agua.
(b) La tabla 4.1 indica que aunque la mayoría de los sulfatos son solubles en agua, el sulfato de Pb^{2+} es una excepción, por lo tanto, el $PbSO_4$ es insoluble en agua.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Clasifique los siguientes compuestos como solubles o insolubles en agua: **(a)** hidróxido de cobalto(II), **(b)** nitrato de bario, **(c)** fosfato de amonio.
Respuestas: **(a)** insoluble, **(b)** soluble, **(c)** soluble.

Para predecir si se forma un precipitado cuando mezclamos disoluciones acuosas de dos electrolitos fuertes, debemos (1) observar los iones presentes en los reactivos; (2) considerar las posibles combinaciones de los cationes y aniones, y (3) utilizar la tabla 4.1 para determinar si cualquiera de estas combinaciones es insoluble. Por ejemplo, ¿se forma un precipitado cuando se mezclan disoluciones de $Mg(NO_3)_2$ y NaOH? Tanto el $Mg(NO_3)_2$ como el NaOH son compuestos iónicos solubles y electrolitos fuertes. Al mezclar $Mg(NO_3)_2(ac)$ y $NaOH(ac)$ primero se produce una disolución que contiene iones Mg^{2+}, NO_3^-, Na^+ y OH^-. ¿Alguno de los cationes interactuará con alguno de los aniones para formar un compuesto insoluble? Además de los reactivos, otras interacciones posibles son Mg^{2+} con OH^- y Na^+ con NO_3^-. En la tabla 4.1 vemos que los hidróxidos generalmente son insolubles. Debido a que el Mg^{2+} no es una excepción, el $Mg(OH)_2$ es insoluble y, por lo tanto, formará un precipitado. Sin embargo, el $NaNO_3$ es soluble, por lo que el Na^+ y el NO_3^- permanecerán en disolución. La ecuación balanceada para la reacción de precipitación es

$$Mg(NO_3)_2(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + 2\,NaNO_3(ac) \qquad [4.5]$$

Reacciones de intercambio (metátesis)

En la ecuación 4.5, observe que los cationes de los dos reactivos intercambian aniones, el Mg^{2+} se queda con el OH^-, y el Na^+ se queda con el NO_3^-. Las fórmulas químicas de los productos se basan en las cargas de los iones; se necesitan dos iones OH^- para generar un compuesto neutro con Mg^{2+}, y un ion NO_3^- para generar un compuesto neutro con Na^+. ∞∞ (Sección 2.7) La ecuación puede balancearse sólo después de que se han determinado las fórmulas químicas de los productos.

Las reacciones en las que los iones positivos y negativos parecen intercambiar compañeros, conforman la siguiente ecuación general:

$$AX + BY \longrightarrow AY + BX \qquad [4.6]$$

Ejemplo: $AgNO_3(ac) + KCl(ac) \longrightarrow AgCl(s) + KNO_3(ac)$

Tales reacciones se conocen como **reacciones de intercambio** o **reacciones de metátesis** (que en griego significa "transponer"). Las reacciones de precipitación cumplen con este patrón, como lo hacen muchas reacciones ácido-base, como veremos en la sección 4.3.

Para completar y balancear una ecuación de metátesis, siga estos pasos:

1. Utilice las fórmulas químicas de los reactivos para determinar los iones que están presentes.
2. Escriba las fórmulas químicas de los productos, combinando el catión de un reactivo con el anión del otro. (Utilice las cargas de los iones para determinar los subíndices de las fórmulas químicas).
3. Por último, balancee la ecuación.

EJERCICIO RESUELTO 4.3 | Predicción de una reacción de metátesis

(a) Prediga la identidad del precipitado que se forma cuando se mezclan las disoluciones de $BaCl_2$ y K_2SO_4.
(b) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona dos reactivos iónicos, y se nos pide predecir el producto insoluble que forman.

Estrategia: Necesitamos anotar los iones presentes en los reactivos e intercambiar los aniones entre los dos cationes. Una vez que escribimos las fórmulas químicas para estos productos, podemos utilizar la tabla 4.1 para determinar cuál es insoluble en agua. Si conocemos los productos, también podemos escribir la ecuación para la reacción.

Resolución:
(a) Los reactivos contienen iones Ba^{2+}, Cl^-, K^+ y SO_4^{2-}. Si intercambiamos los aniones, tendremos $BaSO_4$ y KCl. De acuerdo con la tabla 4.1, la mayoría de los compuestos de SO_4^{2-} son solubles, pero aquellos con Ba^{2+} no lo son. Entonces, el $BaSO_4$ es insoluble y precipitará de la disolución. Por otra parte, el KCl es soluble.

(b) Por el inciso (a) conocemos las fórmulas químicas de los productos, $BaSO_4$ y KCl. La ecuación balanceada con sus rótulos de fase es

$$BaCl_2(ac) + K_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2\,KCl(ac)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Qué compuesto precipita cuando se mezclan las disoluciones de $Fe_2(SO_4)_3$ y LiOH? **(b)** Escriba una ecuación balanceada para la reacción. **(c)** ¿Se formará un precipitado cuando se mezclan las disoluciones de $Ba(NO_3)_2$ y KOH?
Respuestas: **(a)** $Fe(OH)_3$; **(b)** $Fe_2(SO_4)_3(ac) + 6\,LiOH(ac) \longrightarrow 2\,Fe(OH)_3(s) + 3\,Li_2SO_4(ac)$; **(c)** no (los dos productos posibles son solubles en agua).

Ecuaciones iónicas

Al escribir ecuaciones químicas para reacciones en disolución acuosa, resulta útil indicar explícitamente si las sustancias disueltas están presentes predominantemente como iones o como moléculas. Volvamos a considerar la reacción de precipitación entre el $Pb(NO_3)_2$ y el 2 KI, que vimos anteriormente en la figura 4.4:

$$Pb(NO_3)_2(ac) + 2\,KI(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2\,KNO_3(ac)$$

Una ecuación escrita de esta manera, donde se muestran las fórmulas químicas completas de los reactivos y productos, se conoce como **ecuación molecular**, porque muestra las fórmulas químicas de los reactivos y de los productos sin indicar su carácter iónico. Debido a que el $Pb(NO_3)_2$, el KI y el KNO_3 son compuestos solubles y, por lo tanto, electrolitos fuertes, podemos escribir la ecuación química para indicar explícitamente los iones que están en la disolución:

$$Pb^{2+}(ac) + 2\,NO_3^-(ac) + 2\,K^+(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2\,K^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac) \quad [4.7]$$

Una ecuación escrita de esta forma, con todos los electrolitos fuertes solubles mostrados como iones, se conoce como **ecuación iónica completa**.

Observe que el $K^+(ac)$ y el $NO_3^-(ac)$ aparecen en ambos lados de la ecuación 4.7. Los iones que aparecen en forma idéntica tanto en los reactivos como en los productos de una ecuación iónica completa, se conocen como **iones espectadores**. Dichos iones están presentes, pero no desempeñan una función directa en la reacción. Cuando los iones espectadores se omiten en la ecuación (se cancelan, como las cantidades algebraicas), nos quedamos con la **ecuación iónica neta**:

$$Pb^{2+}(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s) \quad [4.8]$$

Una ecuación iónica neta sólo incluye los iones y las moléculas directamente involucradas en la reacción. La carga se conserva en las reacciones, por lo que la suma de las cargas de los iones debe ser la misma en ambos lados de una ecuación iónica neta balanceada. En este caso la carga 2+ del catión y las dos cargas 1− de los aniones suman cero, la carga del producto eléctricamente neutro. *Si cada ion de una ecuación iónica completa es un espectador, entonces no ocurre reacción alguna.*

PIÉNSELO UN POCO

¿En la siguiente ecuación química, aparece algún ion espectador?

$$Ag^+(ac) + Na^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s) + Na^+(ac)$$

La ecuaciones iónicas netas se utilizan ampliamente para ilustrar las similitudes entre diversas reacciones que involucran electrolitos. Por ejemplo, la ecuación 4.8 expresa la característica esencial de la reacción de precipitación entre cualquier electrolito fuerte que contiene Pb^{2+} y cualquier electrolito fuerte que contiene I^-: los iones $Pb^{2+}(ac)$ y $I^-(ac)$ se combinan para formar un precipitado de PbI_2. Entonces, una ecuación iónica neta demuestra que más de un conjunto de reactivos puede generar la misma reacción neta. Por ejemplo, las disoluciones acuosas de KI y MgI_2 comparten muchas similitudes químicas, porque ambos contienen iones I^-. Por otra parte, la ecuación completa identifica a los reactivos reales que participan en una reacción.

Los siguientes pasos resumen el procedimiento para escribir ecuaciones iónicas netas:

1. Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción.
2. Rescriba la ecuación para mostrar los iones que se forman en la disolución, cuando cada electrolito fuerte soluble se disocia en sus iones componentes. *Sólo los electrolitos fuertes disueltos en disoluciones acuosas se escriben en forma iónica.*
3. Identifique y cancele los **iones espectadores**.

EJERCICIO RESUELTO 4.4 | Cómo escribir una ecuación iónica neta

Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación que ocurre cuando se mezclan las disoluciones de cloruro de calcio y carbonato de sodio.

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestra tarea es escribir una ecuación iónica neta para una reacción de precipitación, dados los nombres de los reactivos presentes en disolución.

Estrategia: Primero debemos escribir las fórmulas químicas de los reactivos y productos, y después determinar cuál producto es insoluble. Después tenemos que escribir y balancear la ecuación molecular. Luego, escribir cada electrolito fuerte soluble como iones independientes para obtener la ecuación iónica completa. Por último, eliminamos los iones espectadores para obtener la ecuación iónica neta.

Resolución: El cloruro de calcio está compuesto por iones calcio, Ca^{2+}, y iones cloruro, Cl^-; entonces, una disolución acuosa de la sustancia es $CaCl_2(ac)$. El carbonato de calcio está compuesto por iones Na^+ y $CO_3{}^{2-}$; entonces, una disolución acuosa del compuesto es $Na_2CO_3(ac)$. En las ecuaciones moleculares para reacciones de precipitación, los aniones y los cationes parecen intercambiar compañeros. Por lo tanto, colocamos al Ca^{2+} con el $CO_3{}^{2-}$ para obtener $CaCO_3$ y el Na^+ con el Cl^- para obtener NaCl. De acuerdo con las reglas de solubilidad de la tabla 4.1, el $CaCO_3$ es insoluble y el NaCl es soluble. La ecuación molecular balanceada es

$$CaCl_2(ac) + Na_2CO_3(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2\,NaCl(ac)$$

En una ecuación iónica completa, sólo los electrolitos fuertes disueltos (como los compuestos iónicos solubles) se escriben como iones independientes. Como nos indican los rótulos (*ac*), el $CaCl_2$, Na_2CO_3 y NaCl están disueltos en la disolución. Además, todos ellos son electrolitos fuertes. El $CaCO_3$ es un compuesto iónico, pero no es soluble; las fórmulas de los compuestos insolubles no se escriben en forma de sus iones componentes, por lo que la ecuación iónica completa es

$$Ca^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac) + 2\,Na^+(ac) + CO_3{}^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2\,Na^+(ac) + 2\,Cl^-(ac)$$

El Cl^- y el Na^+ son iones espectadores. Al cancelarlos, obtenemos la siguiente ecuación iónica neta:

$$Ca^{2+}(ac) + CO_3{}^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

Comprobación: Podemos comprobar nuestro resultado, si confirmamos que ambos elementos y la carga eléctrica están balanceados. Cada lado tiene un Ca, un C y tres O, y la carga neta de cada lado es igual a 0.

Comentario: Si ninguno de los iones de una ecuación iónica se elimina de la disolución o cambia de alguna manera, entonces todos ellos son iones espectadores y la reacción no se lleva a cabo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación que ocurre cuando se mezclan las disoluciones acuosas de nitrato de plata y fosfato de potasio.

Respuesta: $3\,Ag^+(ac) + PO_4{}^{3-}(ac) \longrightarrow Ag_3PO_4(s)$.

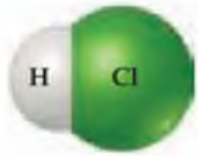
▲ **Figura 4.5 Algunos ácidos (izquierda) y bases (derecha) comunes que se utilizan en el hogar.**

4.3 REACCIONES ÁCIDO-BASE

Muchos ácidos y bases son sustancias industriales y domésticas (Figura 4.5 ◀), y algunas son componentes importantes de fluidos biológicos. Por ejemplo, el ácido clorhídrico es un compuesto químico industrial importante y el principal constituyente del jugo gástrico de su estómago. Los ácidos y bases también son electrolitos comunes.

Ácidos

Los **ácidos** son sustancias que se ionizan en disoluciones acuosas para formar iones hidrógeno, por lo que incrementan la concentración de iones $H^+(ac)$. Debido a que el átomo de hidrógeno consiste en un protón y un electrón, el H^+ es simplemente un protón. Por lo tanto, los ácidos son conocidos frecuentemente como donadores de protones. Los modelos moleculares de tres ácidos comunes, HCl, HNO_3 y CH_3COOH, aparecen al margen.



HCl

HNO_3

CH_3COOH

Así como los cationes están rodeados y unidos por moléculas de agua (vea la figura 4.3[a]), el protón también es solvatado por moléculas de agua. En la sección 16.2 explicaremos con detalle la naturaleza del protón en agua. Cuando escribamos ecuaciones químicas que involucren al protón en agua, lo representaremos simplemente como $H^+(ac)$.

Las moléculas de diferentes ácidos pueden ionizarse para formar distintos números de iones H^+. Tanto el HCl como el HNO_3 son ácidos *monopróticos*, los cuales producen un H^+ por molécula de ácido. El ácido sulfúrico, H_2SO_4, es un ácido *diprótico*, uno que produce dos H^+ por molécula de ácido. La ionización del H_2SO_4, y otros ácidos dipróticos, ocurre en dos pasos:

$$H_2SO_4(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HSO_4^-(ac) \quad [4.9]$$

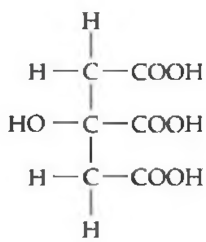
$$HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \quad [4.10]$$

Aunque el H_2SO_4 es un electrolito fuerte, sólo la primera ionización es completa. Por lo tanto, las disoluciones acuosas de ácido sulfúrico contienen una mezcla de $H^+(ac)$, $HSO_4^-(ac)$ y $SO_4^{2-}(ac)$.

La molécula CH_3COOH (ácido acético) que hemos mencionado frecuentemente es el principal componente del vinagre. El ácido acético tiene cuatro hidrógenos, pero sólo uno de ellos es capaz de ionizarse en el agua. Sólo el hidrógeno que está unido al oxígeno del grupo COOH se ionizará en el agua; los otros hidrógenos están unidos al carbono y no rompen sus enlaces C—H en el agua. En el capítulo 16 explicaremos los ácidos con mucho más detalle.

PIÉNSELO UN POCO

La fórmula estructural del ácido cítrico, un componente principal de los frutos cítricos, aparece a continuación:



¿Cuántos $H^+(ac)$ pueden generarse a partir de cada molécula de ácido cítrico, cuando éste se disuelve en agua?

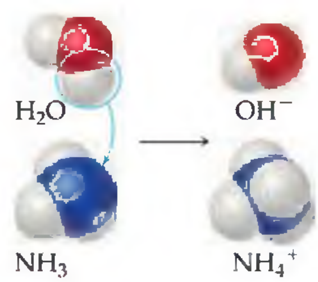
Bases

Las **bases** son sustancias que aceptan (reaccionan con) iones H^+. Las bases producen iones hidróxido (OH^-) cuando se disuelven en agua. Los compuestos de hidróxidos iónicos, como el NaOH, KOH y $Ca(OH)_2$, se encuentran entre las bases más comunes. Cuando se disuelven en agua, se disocian en sus iones componentes, e introducen iones OH^- en la disolución.

Los compuestos que no contienen iones OH^- también pueden ser bases. Por ejemplo, el amoniaco (NH_3) es una base común. Cuando se añade al agua, éste acepta un ion H^+ de la molécula de agua y entonces produce un ion OH^- (Figura 4.6▸):

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \quad [4.11]$$

El amoniaco es un electrolito débil, ya que sólo una pequeña fracción del NH_3 (aproximadamente 1%) forma iones NH_4^+ y OH^-.



▲ Figura 4.6 **Transferencia del ion hidrógeno.** Una molécula de H_2O actúa como donadora de protones (ácido), y el NH_3 como un aceptor de protones (base). Sólo una fracción del NH_3 reacciona con H_2O; el NH_3 es un electrolito débil.

TABLA 4.2 ■ Ácidos y bases fuertes comunes

Ácidos fuertes	Bases fuertes
Clorhídrico, HCl	Hidróxidos de metales del grupo 1A (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH)
Bromhídrico, HBr	Hidróxidos de metales pesados del grupo 2A [$Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$]
Yodhídrico, HI	
Clórico, $HClO_3$	
Perclórico, $HClO_4$	
Nítrico, HNO_3	
Sulfúrico, H_2SO_4	

Ácidos y bases fuertes y débiles

Los ácidos y bases que son electrolitos fuertes (completamente ionizados en disolución) se conocen como **ácidos fuertes** y **bases fuertes**. Aquellos que son electrolitos débiles (parcialmente ionizados) se conocen como **ácidos débiles** y **bases débiles**. Los ácidos fuertes son más reactivos que los ácidos débiles, cuando la reactividad depende sólo de la concentración de $H^+(ac)$. Sin embargo, la reactividad de un ácido puede depender del anión así como del $H^+(ac)$. Por ejemplo, el ácido fluorhídrico (HF) es un ácido débil (sólo se ioniza parcialmente en disolución acuosa), pero es muy reactivo y ataca vigorosamente a muchas sustancias, incluido el vidrio. Esta reactividad se debe a la acción combinada del $H^+(ac)$ y al $F^-(ac)$.

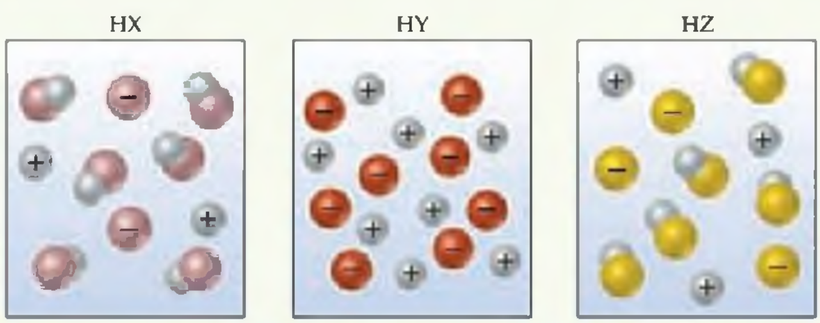
La tabla 4.2 ▲ lista los ácidos y bases fuertes más comunes; es conveniente que los memorice. Cuando revise esta tabla, observe que algunos de los ácidos más comunes, como el HCl, HNO_3 y H_2SO_4, son fuertes. (En el caso del H_2SO_4, como vimos antes, sólo el primer protón se ioniza completamente). Tres de los ácidos fuertes son compuestos hidrogenados de la familia de los halógenos. (Sin embargo, el HF, es un ácido débil). La lista de ácidos fuertes es muy corta; la mayoría de los ácidos son débiles. Las únicas bases fuertes comunes son los hidróxidos de Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ y Cs^+ (los metales alcalinos, grupo 1A) y los hidróxidos de Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+} (los alcalinotérreos pesados, grupo 2A). Éstos son los hidróxidos metálicos solubles más comunes. La mayoría de los demás hidróxidos metálicos son insolubles en agua. La base débil más común es el NH_3, el cual reacciona con el agua para formar iones OH^- (Ecuación 4.11).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los siguientes es un ácido fuerte: H_2SO_3, HBr, CH_3COOH?

EJERCICIO RESUELTO 4.5 | Comparación de ácidos fuertes

Los siguientes diagramas representan disoluciones acuosas de tres ácidos (HX, HY y HZ), en los que, por claridad, se omiten las moléculas de agua. Ordénelos del más fuerte al más débil.



SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide ordenar los tres ácidos del más fuerte al más débil, basándonos en los dibujos esquemáticos de sus disoluciones.

Estrategia: Podemos analizar los dibujos para determinar los números relativos de especies moleculares no cargadas que están presentes. El ácido más fuerte es el que tiene más iones H+, y menos moléculas no disociadas en la disolución. El ácido más débil es el que tiene más cantidad de moléculas no disociadas.

Resolución: El orden es HY > HZ > HX. HY es un ácido fuerte porque está totalmente ionizado (no hay moléculas de HY en disolución), mientras que HX y HZ son ácidos débiles, cuyas disoluciones consisten en una mezcla de moléculas y iones. Debido a que HZ contiene más iones H+ y menos moléculas que HX, es un ácido más fuerte.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Imagine un diagrama que muestra 10 iones Na^+ y 10 OH^-. Si esta disolución se mezclara con la que aparece en la página anterior para HY, ¿qué aspecto tendría el diagrama que representa la disolución, después de cualquier reacción posible? (los iones H^+ reaccionarán con los iones OH^- para formar H_2O).
Respuesta: El diagrama final mostraría 10 iones Na^+, 2 iones OH^-, 8 iones Y^- y 8 moléculas de H_2O.

Cómo identificar electrolitos fuertes y débiles

Si recordamos los ácidos y las bases fuertes comunes (Tabla 4.2), y recordamos que el NH_3 es una base débil, podemos hacer predicciones razonables acerca del comportamiento electrolítico de un gran número de sustancias solubles en agua. La tabla 4.3▼ resume nuestras observaciones acerca de los electrolitos. Para clasificar una sustancia soluble como un electrolito fuerte, débil o no electrolito, simplemente debemos recorrer la tabla de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha. Primero nos preguntamos si la sustancia es iónica o molecular. Si es iónica, es un electrolito fuerte. La segunda columna de la tabla 4.3 nos indica que todos los compuestos iónicos son electrolitos fuertes. Si la sustancia que deseamos clasificar es molecular, nos preguntamos si es un ácido o una base. (¿Tiene un H al principio de la fórmula química, o contiene un grupo COOH?). Si se trata de un ácido, confiamos en la lista memorizada de la tabla 4.2 para determinar si es un electrolito fuerte o débil: todos los ácidos fuertes son electrolitos fuertes, y todos los ácidos débiles son electrolitos débiles. Si un ácido no aparece en la tabla 4.2, es probable que sea un ácido débil y que, por lo tanto, sea un electrolito débil. Por ejemplo, el H_3PO_4, H_2SO_3 y $HC_7H_5O_2$, no aparecen en la tabla 4.2, y son ácidos débiles. Si la sustancia que queremos clasificar es una base, nuevamente consultamos la tabla 4.2 para determinar si se trata de una listada en las bases fuertes. El NH_3 es la única base molecular que consideramos en este capítulo, y la tabla 4.3 nos indica que es un electrolito débil. (Existen compuestos llamados aminas que se relacionan con el NH_3, y que también son bases moleculares, pero no las consideraremos hasta el capítulo 16). Por último, cualquier sustancia molecular que encontremos en este capítulo, que no sea un ácido o NH_3, probablemente será un no electrolito.

TABLA 4.3 ■ Resumen del comportamiento electrolítico de compuestos iónicos y moleculares solubles comunes

	Electrolito fuerte	Electrolito débil	No electrolito
Iónico	Todos	Ninguno	Ninguno
Molecular	Ácidos fuertes (vea la tabla 4.2)	Ácidos débiles Bases débiles	Todos los demás compuestos

EJERCICIO RESUELTO 4.6 | **Cómo identificar electrolitos fuertes, débiles y no electrolitos**

Clasifique cada una de las siguientes sustancias disueltas como electrolito fuerte, débil o no electrolito: $CaCl_2$, HNO_3, C_2H_5OH (etanol), HCOOH (ácido fórmico), KOH.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporcionan varias fórmulas químicas, y se nos pide clasificar cada sustancia como un electrolito fuerte, débil o no electrolito.

Estrategia: El método que seguimos está esbozado en la tabla 4.3. Podemos predecir si una sustancia es iónica o molecular, basándonos en su composición. Como vimos en la sección 2.7, la mayoría de los compuestos iónicos que encontramos en este texto están formados por un metal y un no metal, mientras que la mayoría de los compuestos moleculares están formados sólo por no metales.

Resolución: Dos compuestos se ajustan al criterio de los compuestos iónicos: $CaCl_2$ y KOH. Debido a que la tabla 4.3 nos indica que todos los compuestos iónicos son electrolitos fuertes, así es como podemos clasificar a estas dos sustancias. Los tres compuestos restantes son moleculares. Dos de ellos, el HNO_3 y el HCOOH, son ácidos. El ácido nítrico, HNO_3, es un ácido fuerte común, como muestra la tabla 4.2, y por lo tanto es un electrolito fuerte. Debido a que la mayoría de los ácidos son débiles, lo más seguro es que el HCOOH es un ácido débil (electrolito débil). Esto es correcto. El compuesto molecular restante, C_2H_5OH, no es un ácido ni una base, por lo que es un no electrolito.

Comentario: Aunque el C_2H_5OH tiene un grupo OH, no es un hidróxido metálico; por lo tanto, no es una base. En cambio, es miembro de una clase de compuestos orgánicos que tienen enlaces C—OH, los cuales se conocen como alcoholes. ∞ (Sección 2.9) El grupo COOH se conoce como "grupo de ácidos carboxílicos" (Capítulo 16). Las moléculas que tienen este grupo son ácidos débiles.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere las disoluciones en las que 0.1 mol de cada uno de los siguientes compuestos se disuelve en 1 L de agua: $Ca(NO_3)_2$ (nitrato de calcio), $C_6H_{12}O_6$ (glucosa), CH_3COONa (acetato de sodio) y CH_3COOH (ácido acético). Ordene las disoluciones en orden creciente de conductividad eléctrica, basándose en el hecho de que a mayor número de iones en disolución, mayor conductividad.

Respuestas: $C_6H_{12}O_6$ (no electrolito) $<$ CH_3COOH (electrolito débil, que existe principalmente en forma de moléculas con pocos iones) $<$ CH_3COONa (electrolito fuerte que proporciona dos iones, Na^+ y CH_3COO^-) $<$ $Ca(NO_3)_2$ (electrolito fuerte que proporciona tres iones, Ca^{2+} y 2 NO_3^-).

Reacciones de neutralización y sales

Las propiedades de las disoluciones ácidas son muy diferentes de las disoluciones básicas. Los ácidos tienen un sabor agrio, mientras que las bases tienen un sabor amargo.* Los ácidos pueden cambiar los colores de ciertos tintes en una forma específica que difiere del efecto de una base (Figura 4.7 ◀). Por ejemplo, un ácido cambia el tinte conocido como tornasol de azul a rojo, mientras que una base lo cambia de rojo a azul. Además, las disoluciones ácidas y básicas difieren en sus propiedades químicas de diversas formas importantes, las cuales analizaremos en éste y otros capítulos posteriores.

▲ **Figura 4.7 Indicador ácido-base azul de bromotimol.** El indicador es azul en una disolución básica, y amarillo en una ácida. El matraz de la izquierda muestra al indicador en presencia de una base, amoniaco acuoso (rotulado como hidróxido de amonio). El matraz de la derecha muestra al indicador en presencia de ácido clorhídrico, HCl.

Cuando se mezclan una disolución de un ácido y una disolución de una base, ocurre una **reacción de neutralización**. Los productos de la reacción no tienen las propiedades características de la disolución ácida ni las de la básica. Por ejemplo, cuando el ácido clorhídrico se mezcla con una disolución de hidróxido de sodio, ocurre la siguiente reacción:

$$\underset{\text{(ácido)}}{HCl(ac)} + \underset{\text{(base)}}{NaOH(ac)} \longrightarrow \underset{\text{(agua)}}{H_2O(l)} + \underset{\text{(sal)}}{NaCl(ac)} \quad [4.12]$$

El agua y la sal de mesa, NaCl, son los productos de la reacción. Como analogía de esta reacción, el término **sal** se utiliza para señalar cualquier compuesto iónico cuyo catión proviene de una base (por ejemplo, Na^+ de NaOH), y cuyo anión proviene de un ácido (por ejemplo, Cl^- de HCl). En general, *una reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico, produce agua y una sal.*

**Probar las disoluciones químicas, no es buena idea. Sin embargo, todos hemos tenido ácidos en la boca, como el ácido ascórbico (vitamina C), ácido acetilsalicílico (aspirina) y ácido cítrico (en frutos cítricos), y estamos familiarizados con su característico sabor agrio. Los jabones, que son básicos, tienen el característico sabor amargo de las bases.*

(a) (b) (c)

▲ **Figura 4.8 Reacción de $Mg(OH)_2(s)$ con ácido clorhídrico.** (a) La leche de magnesia es una suspensión de hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, en agua. (b) El hidróxido de magnesio se disuelve conforme se añade el ácido clorhídrico, $HCl(ac)$. (c) La disolución final transparente contiene $MgCl_2(ac)$ soluble, como muestra la ecuación 4.15.

Debido a que el HCl, el NaOH y el NaCl, son electrolitos fuertes solubles, la ecuación iónica completa asociada con la ecuación 4.12 es

$$H^+(ac) + Cl^-(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + Na^+(ac) + Cl^-(ac) \quad [4.13]$$

Por lo tanto, la ecuación iónica neta es

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) \quad [4.14]$$

La ecuación 4.14 resume la característica esencial de la reacción de neutralización entre cualquier ácido fuerte y cualquier base fuerte: los iones $H^+(ac)$ y $OH^-(ac)$ se combinan para formar H_2O.

La figura 4.8 ▲ muestra la reacción entre el ácido clorhídrico y la base $Mg(OH)_2$, la cual es insoluble en agua; vemos cómo se disuelve una suspensión blanca lechosa de $Mg(OH)_2$, llamada leche de magnesia, mientras ocurre la reacción de neutralización:

Ecuación molecular:

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + 2\,H_2O(l) \quad [4.15]$$

Ecuación iónica neta:

$$Mg(OH)_2(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l) \quad [4.16]$$

Observe que los iones OH^- (esta vez de un reactivo sólido) y los iones H^+ se combinan para formar H_2O. Debido a que los iones intercambian compañeros, las reacciones de neutralización entre ácidos e hidróxidos metálicos, también son reacciones de metátesis.

EJERCICIO RESUELTO 4.7 | Cómo escribir ecuaciones químicas para una reacción de neutralización

(a) Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción entre disoluciones acuosas de ácido acético (CH_3COOH) e hidróxido de bario, $Ba(OH)_2$. **(b)** Escriba la ecuación iónica neta para esta reacción.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporcionan las fórmulas químicas de un ácido y una base, y se nos pide que escribamos una ecuación molecular balanceada, y después la ecuación iónica neta de la reacción de neutralización.

Estrategia: Como indican la ecuación 4.12 y el enunciado en cursivas que le sigue, las reacciones de neutralización forman dos productos, H_2O y una sal. Analizamos el catión de la base y el anión del ácido, para determinar la composición de la sal.

Resolución:

(a) La sal contendrá el catión de la base (Ba^{2+}) y el anión del ácido (CH_3COO^-). Por lo tanto, la fórmula de la sal es $Ba(CH_3COO)_2$. De acuerdo con las reglas de solubilidad de la tabla 4.1, este compuesto es soluble. La ecuación molecular no balanceada para la reacción de neutralización es

$$CH_3COOH(ac) + Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow H_2O(l) + Ba(CH_3COO^-)_2(ac)$$

Para balancear esta ecuación molecular debemos proporcionar dos moléculas de CH_3COOH para generar los dos iones CH_3COO^- y para proporcionar los dos iones H^+, necesarios para que se combinen con los dos iones OH^- de la base. La ecuación molecular balanceada es

$$2\,CH_3COOH(ac) + Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Ba(CH_3COO)_2(ac)$$

(b) Para escribir la ecuación iónica neta, debemos determinar si cada compuesto de la disolución acuosa es un electrolito fuerte. El CH_3COOH es un electrolito débil (ácido débil), el $Ba(OH)_2$ es un electrolito fuerte y el $Ba(CH_3COO)_2$ también es un electrolito fuerte (compuesto iónico). Por lo tanto, la ecuación iónica completa es

$$2\,CH_3COOH(ac) + Ba^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Ba^{2+}(ac) + 2\,CH_3COO^-(ac)$$

Al eliminar los iones espectadores, tenemos

$$2\,CH_3COOH(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,CH_3COO^-(ac)$$

Simplificando los coeficientes, obtenemos la ecuación iónica neta:

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CH_3COO^-(ac)$$

Comprobación: Podemos determinar si la ecuación molecular está balanceada correctamente, contando el número de átomos de cada especie en ambos lados de la flecha. (Hay 10 H, 6 O, 4 C y 1 Ba de cada lado). Sin embargo, con frecuencia es más fácil verificar las ecuaciones contando los grupos: hay 2 grupos CH_3COO, así como 1 Ba, y 4 átomos adicionales de H y dos de O, de cada lado de la ecuación. La ecuación iónica neta es correcta, porque los números de cada tipo de elemento y la carga neta son los mismos en ambos lados de la ecuación.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción de ácido carbónico (H_2CO_3) e hidróxido de potasio (KOH). **(b)** Escriba la ecuación iónica neta para esta reacción.
Respuestas: **(a)** $H_2CO_3(ac) + 2\,KOH(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + K_2CO_3(ac)$; **(b)** $H_2CO_3(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + CO_3^{2-}(ac)$. (El H_2CO_3 es un ácido débil, por lo que es un electrolito débil, mientras que el KOH, una base fuerte y el K_2CO_3, un compuesto iónico, son electrolitos fuertes).

Reacciones ácido-base con formación de gases

Muchas bases, además del OH^-, reaccionan con H^+ para formar compuestos moleculares. Dos de ellas las puede encontrar en el laboratorio, y son el ion sulfuro y el ion carbonato. Estos dos aniones reaccionan con ácidos para formar gases que tienen poca solubilidad en agua. El sulfuro de hidrógeno (H_2S), la sustancia que da a los huevos podridos su olor fétido, se forma cuando un ácido como el HCl(*ac*) reacciona con un sulfuro metálico como el Na_2S:

Ecuación molecular: $$2\,HCl(ac) + Na_2S(ac) \longrightarrow H_2S(g) + 2\,NaCl(ac) \quad [4.17]$$

Ecuación iónica neta: $$2\,H^+(ac) + S^{2-}(ac) \longrightarrow H_2S(g) \quad [4.18]$$

Los carbonatos y bicarbonatos reaccionan con ácidos para formar CO_2 gaseoso. La reacción de CO_3^{2-} o HCO_3^- con un ácido, primero genera ácido carbónico (H_2CO_3). Por ejemplo, cuando el ácido clorhídrico se adiciona al bicarbonato de sodio, ocurre la siguiente reacción:

$$HCl(ac) + NaHCO_3(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2CO_3(ac) \quad [4.19]$$

El ácido carbónico es inestable. Si este ácido está presente en disolución, en concentración suficiente, se descompone para formar H_2O y CO_2, el cual escapa de la disolución en forma de gas.

$$H_2CO_3(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) \quad [4.20]$$

▲ **Figura 4.9 El carbonato reacciona con ácidos para formar dióxido de carbono gaseoso.** Aquí, el $NaHCO_3$ (sólido blanco) reacciona con ácido clorhídrico. Las burbujas contienen CO_2.

La descomposición del H_2CO_3 produce burbujas de CO_2 gaseoso, como se aprecia en la figura 4.9 ◀. La reacción total se resume con las siguientes ecuaciones:

Ecuación molecular:

$$HCl(ac) + NaHCO_3(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g) \quad [4.21]$$

Ecuación iónica neta: $$H^+(ac) + HCO_3^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) \quad [4.22]$$

La química en acción ANTIÁCIDOS

Su estómago secreta ácidos para ayudar a digerir los alimentos. Estos ácidos, los cuales incluyen al ácido clorhídrico, contienen alrededor de 0.1 mol de H^+ por litro de disolución. Normalmente una capa de mucosa protege al estómago y al tracto digestivo de los efectos corrosivos del ácido estomacal. Sin embargo, pueden aparecer agujeros en esta capa, que permiten que el ácido ataque el tejido subyacente, lo que ocasiona daños dolorosos. Estos agujeros, conocidos como úlceras, pueden ser ocasionados por la secreción excesiva de ácidos o por un debilitamiento de la capa digestiva. Sin embargo, los estudios indican que muchas úlceras son causadas por una infección bacteriana. Entre el 10 y el 20% de los estadounidenses sufre por úlceras en algún momento de sus vidas. Muchos otros experimentan indigestión ocasional o acidez que se debe a que los ácidos digestivos llegan al esófago.

Podemos tratar el problema del exceso de ácido estomacal de dos sencillas maneras: (1) eliminar el exceso de ácido, o (2) disminuir la producción de ácido. Aquellas sustancias que eliminan el exceso de ácido se conocen como *antiácidos*, y las que disminuyen la producción de ácido se conocen como *inhibidores de ácidos*. La figura 4.10▼ muestra varios antiácidos comunes que pueden adquirirse sin receta médica.

Los antiácidos son bases simples que neutralizan los ácidos digestivos; pueden hacerlo porque contienen iones hidróxido, carbonato o bicarbonato. La tabla 4.4◄ lista las sustancias activas de algunos antiácidos.

La generación más reciente de medicamentos contra úlceras, como el Tagamet® y Zantac®, son inhibidores de ácidos. Actúan sobre las células que producen ácido en la capa protectora del estómago. La formulaciones que controlan el ácido de esta forma, ahora están disponibles como medicamentos que no requieren receta médica para su venta.

Ejercicio relacionado: 4.95.

TABLA 4.4 ■ Algunos antiácidos comunes

Nombre comercial	Agentes neutralizadores de ácido
Alka-Seltzer®	$NaHCO_3$
Amphojel®	$Al(OH)_3$
Di-Gel®	$Mg(OH)_2$ y $CaCO_3$
Leche de magnesia	$Mg(OH)_2$
Maalox®	$Mg(OH)_2$ y $Al(OH)_3$
Mylanta®	$Mg(OH)_2$ y $Al(OH)_3$
Rolaids®	$NaAl(OH)_2CO_3$
Tums®	$CaCO_3$

▲ **Figura 4.10 Antiácidos.** Todos estos productos actúan como agentes neutralizadores de ácido en el estómago.

Tanto el $NaHCO_3$ como el Na_2CO_3 se utilizan como neutralizadores en derrames de ácido. La sal bicarbonato o carbonato se adiciona hasta que se detiene la efervescencia debida a la formación de $CO_2(g)$. Algunas veces el bicarbonato de sodio se utiliza como antiácido para aliviar el malestar estomacal. En ese caso, el HCO_3^- reacciona con el ácido estomacal para formar $CO_2(g)$. La efervescencia que se produce cuando una tableta de Alka-Seltzer® se agrega al agua, se debe a la reacción del bicarbonato de sodio con el ácido cítrico.

PIÉNSELO UN POCO

Como analogía de los ejemplos que hemos dado en el texto, prediga cuál gas se forma cuando el $Na_2SO_3(s)$ se trata con $HCl(ac)$.

4.4 REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

En las reacciones de precipitación, los cationes y los aniones se unen para formar un compuesto iónico insoluble. En reacciones de neutralización, los iones H^+ y OH^- se unen para formar moléculas de H_2O. Ahora consideremos una tercera clase importante de reacción, una en la que los electrones se transfieren entre los reactivos. Tales reacciones se conocen como **reacciones de oxidación-reducción** o *redox*.

▶ **Figura 4.11 Corrosión del hierro.** La corrosión del hierro es ocasionada por el ataque químico del oxígeno y el agua a superficies metálicas expuestas. La corrosión es todavía más rápida con agua salada.

Oxidación y reducción

La corrosión del hierro (oxidación) y de otros metales, tal como la corrosión de las terminales de una batería de automóvil, son procesos conocidos. Llamamos *corrosión* a la conversión de un metal en un compuesto metálico, por medio de una reacción entre el metal y alguna sustancia de su entorno. La corrosión, como se ve en la figura 4.11 ▲, involucra la reacción de oxígeno con el hierro, en presencia de agua.

Cuando un metal se corroe, pierde electrones para formar cationes. Por ejemplo, el calcio es vigorosamente atacado por ácidos para formar iones calcio:

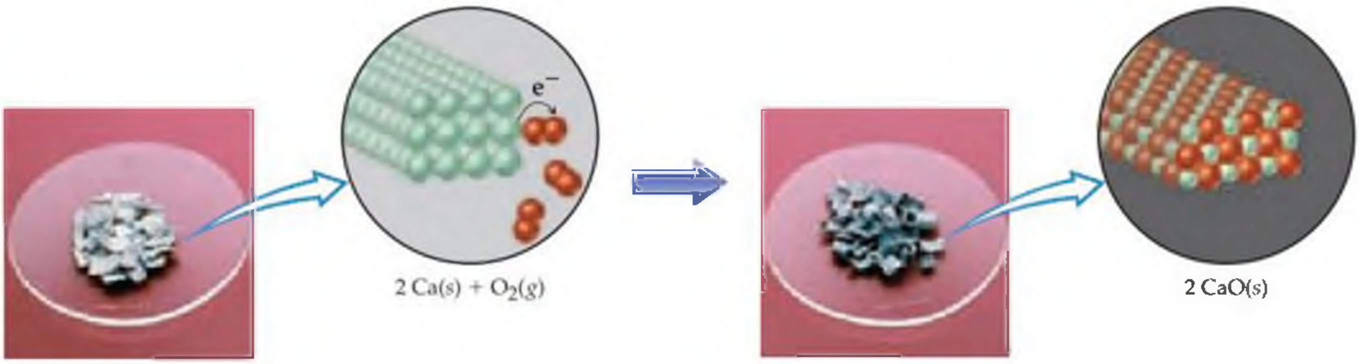
$$Ca(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad [4.23]$$

Cuando un átomo, ion o molécula adquiere una carga más positiva (es decir, cuando ha perdido electrones), decimos que se oxida. *A la pérdida de electrones que experimenta una sustancia, se le llama* **oxidación**. Entonces, el Ca, que no tiene carga neta, se *oxida* (experimenta una oxidación) en la ecuación 4.23 para formar Ca^{2+}.

El término oxidación se utiliza porque las primeras reacciones de este tipo en ser estudiadas a fondo, fueron reacciones con oxígeno. Muchos metales reaccionan directamente con el O_2 del aire para formar óxidos metálicos. En estas reacciones, el metal transfiere electrones al oxígeno, para formar un compuesto iónico con el ion metálico y el ion óxido. Por ejemplo, cuando el calcio metálico se expone al aire, la superficie metálica brillante se opaca conforme se produce CaO:

$$2\,Ca(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CaO(s) \qquad [4.24]$$

Cuando el Ca se oxida en la ecuación 4.24, el oxígeno se transforma de O_2 neutro a dos iones O^{2-} (Figura 4.12 ▼). Cuando un átomo, ion o molécula adquiere una carga más negativa (ha ganado electrones), decimos que se ha *reducido*. *A la ganancia*



▲ **Figura 4.12 Oxidación de calcio metálico mediante oxígeno molecular.** La oxidación involucra la transferencia de electrones del metal al O_2, para finalmente dar lugar a la formación de CaO.

de electrones que experimenta una sustancia, le llamamos **reducción**. Cuando un reactivo pierde electrones (es decir, cuando se *oxida*), otro reactivo debe ganarlos. La oxidación de una sustancia siempre va acompañada por la reducción de otra, cuando los electrones se transfieren entre ellas.

Sustancia **oxidada** (pierde un electrón) Sustancia **reducida** (gana un electrón)

Números de oxidación

Antes de que podamos identificar adecuadamente una reacción de oxidación-reducción, necesitamos un sistema para contabilizar o dar seguimiento a los electrones ganados por la sustancia que se reduce, y a los electrones que pierde la sustancia que se oxida. El concepto de números de oxidación (también conocidos como *estados de oxidación*) se ideó para hacer esto. A cada átomo de una molécula neutra o de una especie con carga se le asigna un **número de oxidación**, que es la carga real para un ion monoatómico; o bien, el número de oxidación es la carga hipotética asignada al átomo, suponiendo que los electrones son mantenidos *completamente* por un átomo o el otro. Los números de oxidación de ciertos átomos cambian en una reacción de oxidación-reducción. La oxidación ocurre cuando el número de oxidación aumenta, mientras que la reducción ocurre cuando el número de oxidación disminuye.

Utilice las siguientes reglas para signar los números de oxidación:

1. *Para un átomo en su* ***forma elemental****, el número de oxidación siempre es cero.* Por lo tanto, cada átomo de H en la molécula H_2 tiene un número de oxidación de 0, y cada átomo de P en la molécula P_4 tiene un número de oxidación de 0.
2. *Para cualquier* ***ion monoatómico****, el número de oxidación es igual a la carga del ion.* Entonces, K^+ tiene un número de oxidación de +1, S^{2-} tiene un número de oxidación de −2, y así sucesivamente. Los iones de metales alcalinos (Grupo 1A) siempre tienen una carga de 1+ y, por lo tanto, los metales alcalinos siempre tienen un número de oxidación de +1 en sus compuestos. De forma similar, los metales alcalinotérreos (Grupo 2A) siempre tienen +2, y el aluminio (Grupo 3A) siempre tiene +3 en sus compuestos. (Al escribir números de oxidación, escribiremos el signo antes del número, para diferenciarlos de las cargas electrónicas reales, las cuales escribimos primero con el número).
3. Los ***no metales*** generalmente tienen números de oxidación negativos, aunque algunas veces pueden ser positivos:
   - **(a)** *El número de oxidación del* ***oxígeno*** *normalmente es* −2, tanto en compuestos iónicos como moleculares. La principal excepción se presenta en los compuestos llamados peróxidos, los cuales contienen el ion O_2^{2-}, lo que da a cada oxígeno un número de oxidación de −1.
   - **(b)** *El número de oxidación del* ***hidrógeno*** *por lo general es* +1, cuando se une con no metales, y −1 cuando se une con metales.
   - **(c)** *El número de oxidación del* ***flúor*** *es* −1 *en todos los compuestos.* Los demás ***halógenos*** tienen un número de oxidación de −1 en la mayoría de los compuestos binarios. Sin embargo, cuando se combinan con oxígeno, como en los oxianiones, tienen estados de oxidación positivos.
4. ***La suma de los números de oxidación*** *de todos los átomos de un compuesto neutro es cero. La suma de los números de oxidación de un ion poliatómico es igual a la carga del ion.* Por ejemplo, en el ion hidronio, H_3O^+, el número de oxidación de cada hidrógeno es +1 y el del oxígeno es −2. Por lo tanto, la suma de los números de oxidación es $3(+1) + (-2) = +1$, lo que es igual a la carga neta del ion. Esta regla es muy útil para obtener el número de oxidación de un átomo en un compuesto o ion, si se conoce los números de oxidación de los otros átomos, como ilustra el ejercicio muestra 4.8.

PIÉNSELO UN POCO

(a) ¿Qué elemento de los gases nobles tiene el mismo número de electrones que el ion fluoruro?

(b) ¿Cuál es el número de oxidación de ese gas noble?

EJERCICIO RESUELTO 4.8 | **Cómo determinar números de oxidación**

Determine el número de oxidación del azufre en cada uno de los siguientes: **(a)** H_2S, **(b)** S_8, **(c)** SCl_2, **(d)** Na_2SO_3, **(e)** SO_4^{2-}.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el número de oxidación del azufre en dos especies moleculares, en la forma elemental y en dos sustancias iónicas.

Estrategia: En cada especie, la suma de los números de oxidación de todos los átomos debe ser igual a la carga de las especies. Utilizaremos las reglas descritas anteriormente para asignar los números de oxidación.

Resolución:
(a) Cuando se une con un no metal, el hidrógeno tiene un número de oxidación de +1 (regla 3b). Debido a que la molécula H_2S es neutra, la suma de los números de oxidación debe ser igual a cero (regla 4). Si x es el número de oxidación del S, tenemos $2(+1) + x = 0$. Por lo tanto, S tiene un número de oxidación de −2.
(b) Como ésta es una forma elemental del azufre, el número de oxidación del S es 0 (regla 1).
(c) Ya que éste es un compuesto binario, esperamos que el cloro tenga un número de oxidación de −1 (regla 3c). La suma de los números de oxidación debe ser igual a cero (regla 4). Si x es el número de oxidación del S, tenemos $x + 2(-1) = 0$. En consecuencia, el número de oxidación del S debe ser +2.
(d) El sodio, un metal alcalino, siempre tiene un número de oxidación de +1 en sus compuestos (regla 2). El oxígeno tiene un estado de oxidación común de −2 (regla 3a). Si x es igual al número de oxidación del S, tenemos $2(+1) + x + 3(-2) = 0$. Por lo tanto, el número de oxidación del S en este compuesto es +4.
(e) El estado de oxidación del O es −2 (regla 3a). La suma de los números de oxidación es igual a −2, la carga neta del ion SO_4^{2-}(regla 4). Por lo tanto, tenemos $x + 4(-2) = -2$. A partir de esta relación concluimos que el número de oxidación del S en este ion es +6.

Comentario: Estos ejemplos ilustran que el número de oxidación de un elemento dado depende del compuesto en el que está presente. Los números de oxidación del azufre, como vimos en estos ejemplos, van de −2 hasta +6.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es el estado de oxidación del elemento que aparece en negritas en cada uno de los siguientes: **(a)** P_2O_5, **(b)** NaH, **(c)** $Cr_2O_7^{2-}$, **(d)** $SnBr_4$, **(e)** BaO_2?
Respuestas: **(a)** +5, **(b)** −1, **(c)** +6, **(d)** +4, **(e)** −1.

Oxidación de metales por medio de ácidos y sales

Existen muchas tipos de reacciones redox. Por ejemplo, las reacciones de combustión son reacciones redox, porque el oxígeno elemental se convierte en compuestos de oxígeno. ∞ (Sección 3.2) En este capítulo consideramos las reacciones redox entre metales y ácidos o sales. En el capítulo 20 analizaremos tipos de reacciones redox más complejas.

La reacción de un metal ya sea con un ácido o con una sal metálica se ajusta al siguiente patrón general:

$$A + BX \longrightarrow AX + B \quad [4.25]$$

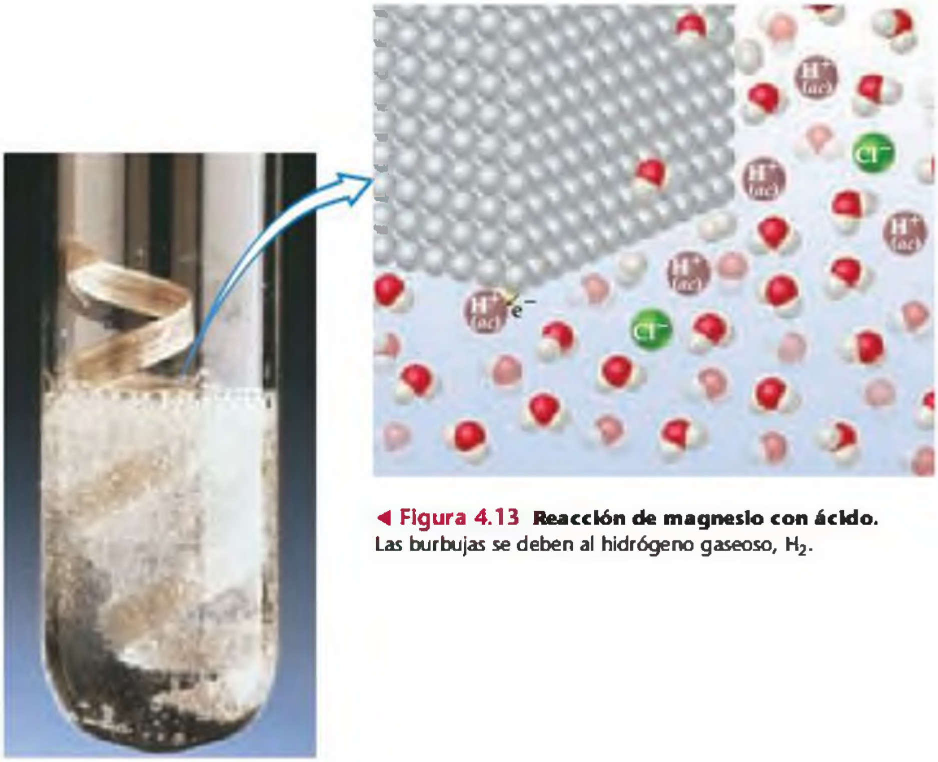
Ejemplos:

$$Zn(s) + 2\,HBr(ac) \longrightarrow ZnBr_2(ac) + H_2(g)$$

$$Mn(s) + Pb(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Mn(NO_3)_2(ac) + Pb(s)$$

Estas reacciones se conocen como **reacciones de desplazamiento**, debido a que el ion en disolución es desplazado o sustituido por un elemento que se oxida.

Muchos metales experimentan reacciones de desplazamiento con ácidos, y producen sales e hidrógeno gaseoso. Por ejemplo, el magnesio metálico reacciona con ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio e hidrógeno gaseoso



◀ **Figura 4.13 Reacción de magnesio con ácido.** Las burbujas se deben al hidrógeno gaseoso, H_2.

(Figura 4.13 ▲). Para mostrar que la oxidación y la reducción han ocurrido, el número de oxidación de cada átomo aparece debajo de la ecuación química para esta reacción:

$$\underset{0}{Mg(s)} + 2\,\underset{+1\ -1}{HCl(ac)} \longrightarrow \underset{+2\ -1}{MgCl_2(ac)} + \underset{0}{H_2(g)} \qquad [4.26]$$

Observe que el número de oxidación del Mg cambia de 0 a +2. El aumento en el número de oxidación indica que el átomo ha perdido electrones y que, por lo tanto, se ha oxidado. El ion H^+ del ácido disminuye su número de oxidación de +1 a 0, lo que indica que este ion ha ganado electrones y que, por lo tanto, se ha reducido. El número de oxidación del ion Cl^- permanece en −1, y es un ion espectador en la reacción. La ecuación iónica neta es la siguiente:

$$Mg(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad [4.27]$$

Los metales también pueden oxidarse con disoluciones acuosas de distintas sales. Por ejemplo, el hierro metálico se oxida a Fe^{2+} con disoluciones acuosas de Ni^{2+}, como el $Ni(NO_3)_2(ac)$:

Ecuación molecular: $$Fe(s) + Ni(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Fe(NO_3)_2(ac) + Ni(s) \qquad [4.28]$$

Ecuación iónica neta: $$Fe(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Ni(s) \qquad [4.29]$$

La oxidación de Fe para formar Fe^{2+} en esta reacción, va acompañada por la reducción del Ni^{2+} a Ni. Recuerde: *siempre que una sustancia se oxida, alguna otra debe reducirse.*

EJERCICIO RESUELTO 4.9 | **Cómo escribir ecuaciones moleculares y iónicas netas para reacciones de oxidación-reducción**

Escriba las ecuaciones molecular y iónica neta balanceadas para la reacción de aluminio con ácido bromhídrico.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos escribir dos ecuaciones, la molecular y la iónica neta, para la reacción redox entre un metal y un ácido.

Estrategia: Los metales reaccionan con ácidos para formar sales y H_2 gaseoso. Para escribir las ecuaciones balanceadas, debemos escribir las fórmulas químicas de los dos reactivos y después determinar la fórmula de la sal. La sal se compone del catión formado por el metal, y el anión del ácido.

Resolución: Las fórmulas de los reactivos dados son Al y HBr. El catión formado por el Al es Al^{3+}, y el anión del ácido bromhídrico es Br^-. Entonces, la sal formada en la reacción es $AlBr_3$. Si escribimos los reactivos y productos, y después balanceamos la ecuación, obtenemos esta ecuación molecular:

$$2\,Al(s) + 6\,HBr(ac) \longrightarrow 2\,AlBr_3(ac) + 3\,H_2(g)$$

Tanto el HBr como el $AlBr_3$ son electrolitos fuertes solubles. Por lo tanto, la ecuación iónica completa es

$$2\,Al(s) + 6\,H^+(ac) + 6\,Br^-(ac) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 6\,Br^-(ac) + 3\,H_2(g)$$

Debido a que el Br^- es un ion espectador, la ecuación iónica neta es

$$2\,Al(s) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 3\,H_2(g)$$

Comentario: La sustancia que se oxida es el aluminio metálico, ya que su estado de oxidación cambia de 0 en el metal a +3 en el catión, por lo que aumenta su número de oxidación. El H^+ se reduce, porque su estado de oxidación cambia de +1 en el ácido a 0 en el H_2.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Escriba las ecuaciones molecular y iónica neta balanceadas para la reacción entre el magnesio y el sulfato de cobalto(II). **(b)** ¿Cuál se oxida y cuál se reduce en la reacción?
Respuestas: **(a)** $Mg(s) + CoSO_4(ac) \longrightarrow MgSO_4(ac) + Co(s)$;
$Mg(s) + Co^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Co(s)$; **(b)** El Mg se oxida y el Co^{2+} se reduce.

La serie de actividad

¿Es posible predecir si cierto metal será oxidado o no por un ácido o una sal en particular? Esta pregunta tiene importancia práctica así como interés químico. Por ejemplo, de acuerdo con la ecuación 4.28, no sería prudente almacenar una disolución de nitrato de níquel en un recipiente de hierro, ya que la disolución lo disolvería. Cuando un metal se oxida, éste reacciona para formar varios compuestos. Una oxidación extensa puede ocasionar una falla en las partes metálicas de una maquinaria o que se deterioren las estructuras metálicas.

Los diferentes metales varían en cuanto a la facilidad con que se oxidan. Por ejemplo, el Zn se oxida con disoluciones acuosas de Cu^{2+}, pero la Ag no. El Zn, por lo tanto, pierde electrones más rápidamente que la Ag; es decir, es más fácil que el Zn se oxide, en comparación con la Ag.

A la lista de metales organizados en orden decreciente de su facilidad de oxidación, se le conoce como **serie de actividad**. La tabla 4.5 ▶ proporciona la serie de actividad en disolución acuosa de los metales más comunes; el hidrógeno también está incluido en esta tabla. Los metales que se encuentran en la parte superior de la tabla, como los metales alcalinos y los alcalinotérreos, son los que se oxidan con mayor facilidad; es decir, reaccionan más rápidamente para formar compuestos. A éstos se les conoce como *metales activos*. Los metales que se encuentran en la parte inferior de la serie de actividad, como los elementos de transición de los grupos 8B y 1B, son muy estables y forman compuestos más lentamente. Estos metales, los cuales se utilizan para hacer monedas y joyería, se conocen como *metales nobles*, debido a su baja reactividad.

La serie de actividad puede utilizarse para predecir el resultado de las reacciones entre metales y sales metálicas o ácidos. *Cualquier metal de la lista puede ser oxidado por los iones de los elementos que se encuentran debajo de él.* Por ejemplo, en la

TABLA 4.5 ■ Serie de actividad de metales en disolución acuosa

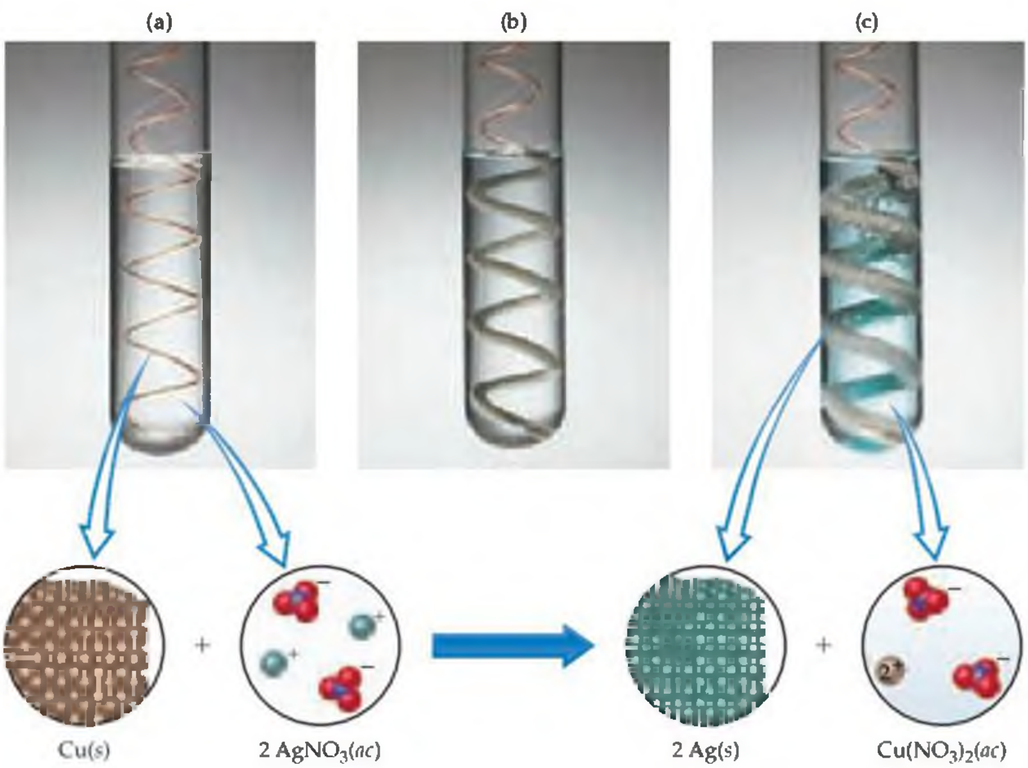
Metal	Reacción de oxidación
Litio	$Li(s) \longrightarrow Li^+(ac) + e^-$
Potasio	$K(s) \longrightarrow K^+(ac) + e^-$
Bario	$Ba(s) \longrightarrow Ba^{2+}(ac) + 2e^-$
Calcio	$Ca(s) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2e^-$
Sodio	$Na(s) \longrightarrow Na^+(ac) + e^-$
Magnesio	$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2e^-$
Aluminio	$Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3e^-$
Manganeso	$Mn(s) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2e^-$
Zinc	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$
Cromo	$Cr(s) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + 3e^-$
Hierro	$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^-$
Cobalto	$Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(ac) + 2e^-$
Níquel	$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2e^-$
Estaño	$Sn(s) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + 2e^-$
Plomo	$Pb(s) \longrightarrow Pb^{2+}(ac) + 2e^-$
Hidrógeno	$H_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2e^-$
Cobre	$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2e^-$
Plata	$Ag(s) \longrightarrow Ag^+(ac) + e^-$
Mercurio	$Hg(l) \longrightarrow Hg^{2+}(ac) + 2e^-$
Platino	$Pt(s) \longrightarrow Pt^{2+}(ac) + 2e^-$
Oro	$Au(s) \longrightarrow Au^{3+}(ac) + 3e^-$

La facilidad de oxidación aumenta (↑)

serie, el cobre se encuentra arriba de la plata. Entonces, el cobre metálico será oxidado por iones de plata, como muestra la figura 4.14▼:

$$Cu(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,Ag(s) \qquad [4.30]$$

La oxidación de cobre a iones de cobre va acompañada por la reducción de iones de plata a plata metálica. La plata metálica es evidente en la superficie de los alambres de cobre de las figuras 4.14(b) y 4.14(c). El nitrato de cobre(II) produce un color azul en la disolución, el cual es más evidente en el inciso (c).



◀ **Figura 4.14 Reacción de cobre con iones de plata.** Cuando el cobre metálico se coloca en una disolución de nitrato de plata, ocurre una reacción redox, y se forma plata metálica y una disolución azul de nitrato de cobre(II).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los iones siguientes se reduce más fácilmente, $Mg^{2+}(ac)$ o $Ni^{2+}(ac)$?

Sólo aquellos metales que se encuentran por arriba del hidrógeno en la serie de actividad, son capaces de reaccionar con ácidos para formar H_2. Por ejemplo, el Ni reacciona con HCl(*ac*) para formar H_2:

$$Ni(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow NiCl_2(ac) + H_2(g) \quad [4.31]$$

Debido a que los elementos que se encuentran por debajo del hidrógeno en la serie de actividad no son oxidados por el H^+, el Cu no reacciona con el HCl(*ac*). Resulta interesante que el cobre sí reacciona con el ácido nítrico, como vimos previamente en la figura 1.11. Sin embargo, esta reacción no es una oxidación simple del Cu por los iones H^+ del ácido, sino que el metal es oxidado a Cu^{2+} por el ion nitrato del ácido, acompañado por la formación de dióxido de nitrógeno $NO_2(g)$ de color café.

$$Cu(s) + 4\,HNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2\,H_2O(l) + 2\,NO_2(g) \quad [4.32]$$

¿En la ecuación 4.32, qué sustancia se reduce cuando el cobre se oxida? En este caso, el NO_2 resulta de la reducción de NO_3^-. En el capítulo 20 analizaremos con más detalle las reacciones de este tipo.

EJERCICIO RESUELTO 4.10 | **Cómo determinar si puede ocurrir una reacción de oxidación-reducción**

¿Una disolución acuosa de cloruro de hierro(II), oxidará al magnesio metálico? Si lo hace, escriba las ecuaciones molecular y iónica neta balanceadas para la reacción.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporcionan dos sustancias, una sal acuosa, $FeCl_2$, y un metal, Mg, y se nos pregunta si reaccionan entre sí.

Estrategia: Si el Mg se encuentra arriba del Fe en la serie de actividad de la tabla 4.5, entonces ocurrirá una reacción. Si la reacción se lleva a cabo, el ion Fe^{2+} del $FeCl_2$ se reducirá a Fe, y el Mg elemental se oxidará a Mg^{2+}.

Resolución: Como en la tabla, el Mg se encuentra arriba del Fe, la reacción sí ocurrirá. Para escribir la fórmula de la sal que se produce en la reacción, debemos recordar las cargas de los iones comunes. El magnesio siempre está presente en compuestos como Mg^{2+}: el ion cloruro es Cl^-. La sal de magnesio formada en la reacción es $MgCl_2$, lo que implica que la ecuación molecular balanceada es

$$Mg(s) + FeCl_2(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + Fe(s)$$

Tanto el $FeCl_2$ como el $MgCl_2$ son electrolitos fuertes solubles, y pueden escribirse en forma iónica. Entonces, el Cl^- es un ion espectador en la reacción. La ecuación iónica neta es

$$Mg(s) + Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Fe(s)$$

La ecuación iónica neta muestra que el Mg se oxida, y que el Fe^{2+} se reduce en esta reacción.

Comprobación: Observe que la ecuación iónica neta está balanceada, tanto en carga como en masa.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes metales será oxidado por el $Pb(NO_3)_2$: Zn, Cu, Fe?
Respuestas: Zn y Fe.

4.5 CONCENTRACIÓN DE DISOLUCIONES

El comportamiento de las disoluciones con frecuencia depende de la naturaleza de los solutos y sus concentraciones. Los científicos utilizan el término **concentración** para designar la cantidad de soluto disuelta en una cantidad dada de disolvente o cantidad de disolución. El concepto de concentración es intuitivo: a mayor cantidad de soluto disuelto en una cierta cantidad de disolvente, más concentrada resultará la disolución. En química, frecuentemente necesitamos expresar la concentración de las disoluciones en forma cuantitativa.

Un panorama detallado EL AURA DEL ORO

El oro se ha conocido desde los tiempos más antiguos que registra la existencia de la humanidad. A través de la historia, la gente ha apreciado el oro, ha peleado por él y ha muerto por él.

Las propiedades físicas y químicas del oro lo han convertido en un metal especial. Primero, su intrínseca belleza y su escasez lo han hecho precioso. Segundo, el oro es blando y puede transformarse fácilmente en objetos artísticos, joyería y monedas (Figura 4.15 ▶). Tercero, el oro es uno de los metales menos activos, no se oxida con el aire y no reacciona con el agua. No es reactivo en disoluciones básicas ni en casi ninguna de las disoluciones ácidas. Como resultado, el oro puede encontrarse en la naturaleza como un elemento puro, más que combinado con oxígeno u otros elementos, lo que explica su temprano descubrimiento.

Muchos de los primeros estudios sobre las reacciones del oro surgieron de la práctica de la alquimia, en donde la gente intentó convertir metales baratos, como el plomo, en oro. Los alquimistas descubrieron que el oro podía disolverse en una mezcla 3:1 de ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrados, conocida como agua regia ("agua real"). La acción del ácido nítrico sobre el oro es parecida a la que ejerce sobre el cobre (Ecuación 4.32), en la que el ion nitrato, en lugar del H^+, oxida al metal a Au^{3+}. Los iones Cl^- interactúan con el Au^{3+} para formar iones muy estables $AuCl_4^-$. la ecuación iónica neta para la reacción del oro con agua regia es

$$Au(s) + NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 4\,Cl^-(ac) \longrightarrow AuCl_4^-(ac) + 2\,H_2O(l) + NO(g)$$

Todo el oro que se ha extraído cabría fácilmente en un cubo de 19 m de lado, y tendría un peso de aproximadamente 1.1×10^8 kg (110,000 toneladas métricas). Más del 90% de esta cantidad se ha producido desde que comenzó la fiebre del oro en California en 1848. Cada año, la producción mundial de oro asciende a alrededor de 1.8×10^6 kg (1800 toneladas métricas). En contraste, se producen anualmente más de 1.5×10^{10} kg (15 millones de toneladas métricas) de aluminio. El oro se utiliza principalmente en joyería (73%), monedas (10%) y electrónica (9%). Su uso en electrónica se debe a su excelente conductividad y a su resistencia a la corrosión. Por ejemplo, el oro se utiliza para chapar (o electrodepositar) los contactos de interruptores eléctricos, relevadores y conexiones. Un teléfono típico de tonos contiene 33 contactos chapados con oro. El oro también se utiliza en computadoras y otros dispositivos microelectrónicos en los que se utilizan finos alambres de oro para unir componentes.

Debido a su resistencia a la corrosión de ácidos y otras sustancias que se encuentran en la saliva, el oro es un metal ideal para coronas y obturaciones dentales, lo que representa alrededor del 3% del consumo anual del elemento. El metal puro es demasiado blando para utilizarlo en odontología, por lo que se le combina con otros metales para formar aleaciones.

***Ejercicio relacionado:* 4.97.**

◀ **Figura 4.15 Imagen del faraón Tutankamen (1346-1337 a.C.) hecha de oro y piedras preciosas.** Esta pieza sumamente valorada proviene del sarcófago interior de la tumba de Tutankamen.

Estrategias en química ANÁLISIS DE REACCIONES QUÍMICAS

En este capítulo le hemos presentado diversas reacciones químicas. Un problema importante que enfrentan los estudiantes al intentar dominar este tipo de material, es que logren "intuir" lo que ocurre cuando a las sustancias químicas se les permite reaccionar. De hecho, podría sorprenderse con la facilidad con que su profesor o su ayudante pueden predecir los resultados de una reacción química. Uno de los objetivos de este libro es ayudarle a volverse un experto en la predicción de resultados de reacciones. La clave para lograr esta "intuición química" es comprender cómo clasificar las reacciones.

En química, intentar memorizar las diversas reacciones individuales es una tarea vana. Es más provechoso intentar reconocer los patrones, para determinar la categoría general de una reacción, como de metátesis o de oxidación-reducción. Por lo tanto, cuando se enfrente con el reto de predecir el resultado de una reacción química, hágase una serie de preguntas pertinentes, como serían las siguientes:

- ¿Cuáles son los reactivos de la reacción?
- ¿Son electrolitos o no electrolitos?
- ¿Son ácidos y bases?
- Si los reactivos son electrolitos, ¿la metátesis producirá un precipitado? ¿Agua? ¿Un gas?
- Si no hay metátesis, ¿los reactivos podrían experimentar una reacción de oxidación-reducción? Esto requiere que haya tanto un reactivo que se oxide, como uno que se reduzca.

Al hacerse preguntas como éstas, debe poder predecir lo que ocurrirá durante la reacción. Tal vez no siempre esté en lo correcto, pero si pone atención, estará cerca de la verdad. Conforme adquiera experiencia con las reacciones químicas, comenzará a buscar reactivos que no sean inmediatamente obvios, como el agua de la disolución o el oxígeno de la atmósfera.

Una de las mejores herramientas con la que contamos en química, es la experimentación. Si realiza un experimento en el que se mezclan dos disoluciones, puede hacer observaciones que le ayuden a comprender lo que sucede. Por ejemplo, si utiliza la información de la tabla 4.1 para predecir si se formará un precipitado, no es tan emocionante como realmente ver la formación del precipitado, como en la figura 4.4. Las observaciones cuidadosas en el laboratorio son una parte del curso que le facilitarán el dominio del material de las clases.

▲ **Figura 4.16 Procedimiento para preparar 0.250 L de una disolución de $CuSO_4$ 1.00 *M*.** (a) Pesar 0.250 mo (39.9 g) de $CuSO_4$ (peso formular = 159.6 uma), (b) Colocar el $CuSO_4$ (soluto) en un matraz volumétrico de 250 mL, y agregar una pequeña cantidad de agua. (c) Disolver el soluto moviendo suavemente el matraz. (d) Agregar más agua, hasta que la disolución alcance la marca de calibración grabada en el cuello del matraz. Agite el matraz tapado, para asegurar una mezcla completa.

Molaridad

La **molaridad** (símbolo *M*) expresa la concentración de una disolución como el número de moles de soluto en un litro de disolución (disoln):

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{volumen de la disolución en litros}} \qquad [4.33]$$

Una disolución 1.00 molar (1.00 *M*) contiene 1.00 mol de soluto en cada litro de disolución. La figura 4.16▲ muestra la preparación de 250.0 mL de una disolución de $CuSO_4$ 1.00 *M*, utilizando un matraz volumétrico que se calibra para que contenga exactamente 250.0 mL. Primero, se pesan 0.250 moles de $CuSO_4$ (39.9 g) y se colocan en el matraz volumétrico; se agrega agua para disolver la sal, y la disolución resultante se diluye a un volumen total de 250.0 mL. La molaridad de la disolución es (0.250 mol de $CuSO_4$)/(0.250 L disoln) = 1.00 *M*.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál está más concentrada, una disolución de sacarosa 1.00×10^{-2} *M* o una disolución de sacarosa 1.00×10^{-4} *M*?

EJERCICIO RESUELTO 4.11 | Cómo calcular la molaridad

Calcule la molaridad de una disolución que se preparó disolviendo 23.4 g de sulfato de sodio (Na_2SO_4) en suficiente agua, para formar 125 mL de disolución.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona el número de gramos de soluto (23.4 g), su fórmula química (Na_2SO_4) y el volumen de la disolución (125 mL). Se nos pide que calculemos la molaridad de la disolución.

Estrategia: Podemos calcular la molaridad, utilizando la ecuación 4.33. Para hacerlo, debemos convertir el número de gramos de soluto a moles, y el volumen de la disolución de mililitros a litros.

Resolución: El número de moles de Na_2SO_4 se obtiene mediante su masa molar:

$$\text{Moles de } Na_2SO_4 = (23.4 \text{ g } Na_2SO_4)\left(\frac{1 \text{ mol } Na_2SO_4}{142 \text{ g } Na_2SO_4}\right) = 0.165 \text{ mol } Na_2SO_4$$

Convertimos el volumen de la disolución a litros:

$$\text{Litros disoln} = (125 \text{ mL})\left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}\right) = 0.125 \text{ L}$$

Por lo tanto, la molaridad es

$$\text{Molaridad} = \frac{0.165 \text{ mol } Na_2SO_4}{0.125 \text{ L disoln}} = 1.32 \frac{\text{mol } Na_2SO_4}{\text{L disoln}} = 1.32\ M$$

Comprobación: Como el numerador sólo es ligeramente más grande que el denominador, es razonable que la respuesta sea ligeramente mayor que 1 *M*. Las unidades (mol/L) son adecuadas para la molaridad, y tres cifras significativas son apropiadas para la respuesta, ya que cada uno de los datos iniciales tenían tres cifras significativas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la molaridad de una disolución que se preparó disolviendo 5.00 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en suficiente agua, para formar exactamente 100 mL de disolución.
Respuesta: 0.278 *M*.

Cómo expresar la concentración de un electrolito

Cuando un compuesto iónico se disuelve, las concentraciones relativas de los iones que entran en la disolución, depende de la fórmula química del compuesto. Por ejemplo, una disolución de NaCl 1.0 *M* es 1.0 *M* en iones Na^+ y 1.0 *M* en iones Cl^-. De forma similar, una disolución de Na_2SO_4 1.0 *M* es 2.0 *M* en iones Na^+ y 1.0 *M* en iones SO_4^{2-}. Por lo tanto, la concentración de una disolución electrolítica puede especificarse en términos del compuesto utilizado para preparar la disolución (de Na_2SO_4 1.0 *M*) o en términos de los iones que contiene la disolución (2.0 *M* de Na^+ y 1.0 *M* de SO_4^{2-}).

EJERCICIO RESUELTO 4.12 | Cálculo de concentraciones molares de iones

¿Cuáles son las concentraciones molares de cada uno de los iones presentes en una disolución acuosa de nitrato de calcio 0.025 *M*?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona la concentración del compuesto iónico utilizado para preparar la disolución, y se nos pide determinar las concentraciones de los iones en la disolución.

Estrategia: Podemos utilizar los subíndices de la fórmula química del componente, para determinar las concentraciones relativas de los iones.

Resolución: El nitrato de calcio está formado por iones calcio (Ca^{2+}) y iones nitrato (NO_3^-), por lo que su fórmula química es $Ca(NO_3)_2$. Como en el compuesto hay dos iones NO_3^- por cada ion Ca^{2+}, cada mol de $Ca(NO_3)_2$ que se disuelve, se disocia en 1 mol de Ca^{2+} y 2 moles de NO_3^-. Por lo tanto, una disolución que es 0.025 *M* en $Ca(NO_3)_2$, es 0.025 *M* en Ca^{2+} y 2 × 0.025 *M* = 0.050 *M* en NO_3^-:

$$\frac{\text{mol } NO_3^-}{\text{L}} = \left(\frac{0.025 \text{ mol } Ca(NO_3)_2}{\text{L}}\right)\left(\frac{2 \text{ mol } NO_3^-}{1 \text{ mol } Ca(NO_3)_2}\right) = 0.050\ M$$

Comprobación: La concentración de iones NO_3^- es el doble que la de los iones Ca^{2+}, como debe ser según el subíndice que se encuentra después del NO_3^- en la fórmula química $Ca(NO_3)_2$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la concentración molar de iones K+ en una disolución 0.015 M de carbonato de potasio?
Respuesta: 0.030 M en K^+.

Interconversión de molaridad, moles y volumen

La definición de molaridad (Ecuación 4.33) contiene tres cantidades, molaridad, moles de soluto y litros de disolución. Si conocemos dos de éstas, podemos calcular la tercera. Por ejemplo, si conocemos la molaridad de una disolución, podemos calcular el número de moles de soluto en un volumen dado. Por lo tanto, la molaridad es un factor de conversión entre el volumen de disolución y los moles de soluto. El cálculo del número de moles de HNO_3 en 2.0 L de una disolución de HNO_3 2.00 *M* ilustra la conversión de volumen a moles:

$$\text{Moles de } HNO_3 = (2.0 \text{ L-disoln})\left(\frac{0.200 \text{ mol } HNO_3}{1 \text{ L-disoln}}\right)$$
$$= 0.40 \text{ mol } HNO_3$$

Podemos utilizar el análisis dimensional en esta conversión, si expresamos la molaridad como moles/litro de disoln. Por lo tanto, para obtener moles, multiplicamos litros y molaridad: moles = litros × molaridad = litros × moles/litro.

Para ilustrar la conversión de moles a volumen, calculemos el volumen de una disolución de HNO_3 0.30 *M*, requerida para proporcionar 2.0 moles de HNO_3:

$$\text{Litros de disoln} = (2.0\ \text{mol HNO}_3)\left(\frac{1\ \text{L disoln}}{0.30\ \text{mol HNO}_3}\right) = 6.7\ \text{L disoln}$$

En este caso, en la conversión debemos utilizar el recíproco de la molaridad: litros = moles × $1/M$ = moles × litros/moles.

EJERCICIO RESUELTO 4.13 | **Cómo utilizar la molaridad para calcular los gramos de soluto**

¿Cuántos gramos de Na_2SO_4 se requieren para preparar 0.350 L de Na_2SO_4 0.500 *M*?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona el volumen de la disolución (0.350 L), su concentración (0.500 M), y la identidad del soluto Na_2SO_4, y se nos pide calcular el número de gramos de soluto en la disolución.

Estrategia: Podemos utilizar la definición de molaridad (Ecuación 4.33) para determinar el número de moles de soluto, y después convertir moles a gramos, utilizando la masa molar del soluto.

$$M_{Na_2SO_4} = \frac{\text{moles Na}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disoln}}$$

Resolución: Si calculamos los moles de Na_2SO_4, utilizando la molaridad y el volumen de la disolución, tenemos

$$M_{Na_2SO_4} = \frac{\text{moles Na}_2\text{SO}_4}{\text{litros de disoln}}$$

$$\text{moles de Na}_2\text{SO}_4 = \text{litros de disoln} \times M_{Na_2SO_4}$$

$$= (0.350\ \text{L disoln})\left(\frac{0.500\ \text{mol Na}_2\text{SO}_4}{1\ \text{L disoln}}\right)$$

$$= 0.175\ \text{mol Na}_2\text{SO}_4$$

Como cada mol de Na_2SO_4 pesa 142 g, el número requerido de gramos de Na_2SO_4 es

$$\text{gramos de Na}_2\text{SO}_4 = (0.175\ \text{mol Na}_2\text{SO}_4)\left(\frac{142\ \text{g Na}_2\text{SO}_4}{1\ \text{mol Na}_2\text{SO}_4}\right) = 24.9\ \text{g Na}_2\text{SO}_4$$

Comprobación: La magnitud de la respuesta, las unidades y el número de cifras significativas son adecuadas.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Cuántos gramos de Na_2SO_4 hay en 15 mL de Na_2SO_4 0.50 *M*? **(b)** ¿Cuántos mililitros de la disolución de Na_2SO_4 0.50 *M* se necesitan para proporcionar 0.038 mol de esta sal?
Respuestas: **(a)** 1.1 g, **(b)** 76 mL.

Dilución

Las disoluciones que se utilizan rutinariamente en el laboratorio generalmente se compran o preparan de forma concentrada, y se conocen como *disoluciones en existencia* (o *stock*). Por ejemplo, el ácido clorhídrico se compra como una disolución 12 *M* (HCl concentrado). Las disoluciones de menor concentración pueden obtenerse agregando agua, un proceso llamado **dilución.***

Veamos cómo preparar una disolución diluida a partir de una concentrada. Suponga que deseamos preparar 250.0 mL (es decir, 0.2500 L) de una disolución de $CuSO_4$ 0.100 *M*, diluyendo una disolución en existencia que contiene $CuSO_4$ 1.00 *M*. Cuando se agrega el disolvente para diluir una disolución, el número de moles de soluto permanece sin cambios.

$$\text{Moles de soluto antes de la dilución} = \text{moles de soluto después de la dilución} \quad [4.34]$$

**Al diluir un ácido o una base concentrados, el ácido o la base deben agregarse al agua, y después diluirse más con agua adicional. Agregar agua directamente a un ácido o una base concentrados puede ocasionar salpicaduras, por el intenso calor que se genera.*

La química y la vida BEBER DEMASIADA AGUA PUEDE MATARLO

Durante mucho tiempo se pensó que la deshidratación era un peligro potencial para la gente que realizaba actividades que requerían mucho esfuerzo durante largo tiempo. Por lo tanto, a los atletas se les animaba a beber grandes cantidades de agua mientras realizaban su actividad deportiva. La tendencia de hidratarse excesivamente se difundió a través de la sociedad; mucha gente lleva consigo botellas de agua a donde quiera que va, y obedientemente se mantiene bien hidratada.

Sin embargo, resultó que en ciertas circunstancias, beber demasiada agua representa un peligro mayor al que representa no beber suficiente. El consumo excesivo de agua puede ocasionar *hiponatremia*, una condición en la que la concentración del ion sodio en la sangre es demasiado baja. En la década pasada, al menos cuatro maratonistas murieron por un trauma relacionado con la hiponatremia, y docenas más enfermaron seriamente. Por ejemplo, en 2003, una maratonista llamada Hillary Bellamy, quien participaba por primera vez en el maratón Marine Corps, colapsó cerca de la milla 22 y murió al día siguiente. El médico que la atendió dijo que había muerto por una inflamación cerebral inducida por hiponatremia, como resultado de haber bebido demasiada agua, antes y durante la carrera.

El nivel normal de sodio en la sangre es de 135 a 145 m*M* (*milimolar*). Cuando ese nivel desciende a 125 m*M*, se siente confusión y mareo. Una concentración por debajo de los 120 m*M* puede resultar crítica. El bajo nivel de sodio en la sangre ocasiona que el tejido cerebral se inflame. Un maratonista o cualquier otro atleta que realiza alguna otra actividad puede presentar niveles peligrosamente bajos, cuando al sudar pierde sales y al mismo tiempo bebe en exceso agua libre de sales para compensar el agua perdida. Esta condición afecta más a las mujeres que a los hombres, debido a la composición de sus cuerpos y a patrones del metabolismo generalmente distintos. Ingerir bebidas deportivas, como Gatorade, la cual contiene algunos electrolitos, ayuda a evitar la hiponatremia (Figura 4.17 ▶).

Al contrario de la creencia popular, es menos probable que la deshidratación represente un peligro para la vida, en comparación con la sobrehidratación, aunque puede contribuir a una insolación cuando la temperatura es elevada. Los atletas frecuentemente pierden varias libras durante entrenamientos extremos, todo en forma de pérdida de agua, sin efectos adversos duraderos. Por ejemplo, cuando Amby Burfoot corrió el maratón de Boston en 1968, el peso de su cuerpo bajó de 138 a 129 libras durante la carrera. Él perdió el 6.5% del peso de su cuerpo, mientras ganaba la competencia de hombres de ese año. Las pérdidas de peso de esta magnitud son típicas en los maratonistas de élite, quienes producen enormes cantidades de calor y sudor, y no pueden darse el lujo de atrasarse para beber más.

***Ejercicios relacionados:* 4.63, 4.64.**

▲ **Figura 4.17 Estaciones de agua.** Para ayudar a prevenir la sobrehidratación, en muchos maratones se ha reducido el número de estaciones de agua como la que se muestra en la fotografía.

Puesto que conocemos tanto el volumen como la concentración de la disolución diluida, podemos calcular el número de moles de $CuSO_4$ que contiene.

$$\text{moles de } CuSO_4 \text{ en disoln diluida} = (0.2500 \text{ L disoln})\left(0.100 \frac{\text{mol } CuSO_4}{\text{L disoln}}\right)$$
$$= 0.0250 \text{ mol } CuSO_4$$

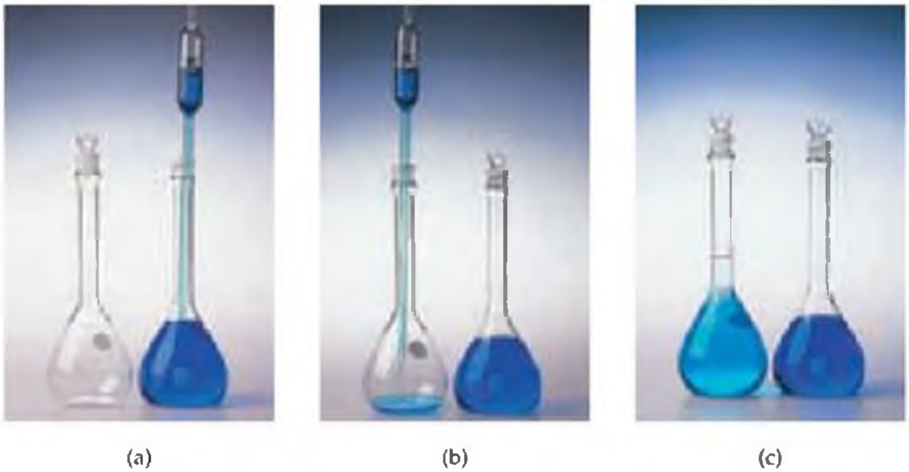
Ahora podemos calcular el volumen de la disolución concentrada, necesario para proporcionar 0.0250 moles de $CuSO_4$:

$$\text{Litros de disoln concentrada} = (0.0250 \text{ mol } CuSO_4)\left(\frac{1 \text{ L disoln}}{1.00 \text{ mol } CuSO_4}\right) = 0.0250 \text{ L}$$

Entonces, la dilución se prepara extrayendo 0.0250 L (es decir, 25.0 mL) de la disolución 1.00 *M* utilizando una pipeta, los colocamos en un matraz volumétrico de 250 mL, y luego los diluimos hasta el volumen final de 250.0 mL, como muestra la figura 4.18 ▼. Observe que la disolución diluida tiene un color menos intenso que la concentrada.

En situaciones de laboratorio, los cálculos de este tipo generalmente se hacen rápidamente a través de una ecuación sencilla que puede derivar, si recuerda que el numero de moles de soluto es el mismo tanto en la disolución concentrada como en la diluida, y que los moles = molaridad × litros:

$$\text{moles de soluto en la disoln conc} = \text{moles de soluto en la disoln dil}$$
$$M_{conc} \times V_{conc} = M_{dil} \times V_{dil} \qquad [4.35]$$



▶ **Figura 4.18 Procedimiento para preparar 250 mL de $CuSO_4$ 0.100 *M*, mediante la dilución de $CuSO_4$ 1.00 *M*.** (a) Extraiga 25.0 mL de la disolución 1.00 M con una pipeta. (b) Colóquelos en un matraz volumétrico de 250 mL. (c) Agregue agua para diluir la disolución, hasta un volumen total de 250 mL.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo cambia la molaridad de una disolución de KBr 0.50 *M*, cuando se le agrega agua hasta duplicar su volumen?

La molaridad de la disolución en existencia más concentrada (M_{conc}) siempre es mayor que la molaridad de la disolución diluida (M_{dil}). Debido a que el volumen de la disolución se incrementa durante la dilución, V_{dil} siempre es mayor que V_{conc}. Aunque la ecuación 4.35 se deriva en términos de litros, podemos utilizar cualquier unidad de volumen, siempre y cuando utilicemos la misma en ambos lados de la ecuación. Por ejemplo, en el cálculo que hicimos para la disolución de $CuSO_4$, tenemos

$$(1.00\ M)(V_{conc}) = (0.100\ M)(250.\ \text{mL})$$

Al resolver para V_{conc}, resulta que $V_{conc} = 25.0$ mL, como antes.

EJERCICIO RESUELTO 4.14 | Preparación de una disolución por dilución

¿Cuántos mililitros de H_2SO_4 3.0 *M* se necesitan para preparar 450 mL de H_2SO_4 0.10 *M*?

SOLUCIÓN

Análisis: Necesitamos diluir una disolución concentrada. Se nos dio la molaridad de una disolución más concentrada (3.0 *M*), y el volumen y molaridad de una más diluida que contiene el mismo soluto (450 mL de disolución 0.10 *M*). Debemos calcular el volumen de la disolución concentrada, necesario para preparar la disolución diluida.

Estrategia: Podemos calcular el número de moles de soluto, H_2SO_4, en la disolución diluida, y después calcular el volumen de la disolución concentrada, necesario para proporcionar esta cantidad de soluto. Como alternativa, podemos aplicar directamente la ecuación 4.35. Comparemos los dos métodos.

Resolución: Calcular los moles de H_2SO_4 en la disolución diluida:

$$\text{moles de } H_2SO_4 \text{ en la disolución diluida} = (0.450\ \text{L disoln})\left(\frac{0.10\ \text{mol}\ H_2SO_4}{1\ \text{L disoln}}\right)$$

$$= 0.045\ \text{mol}\ H_2SO_4$$

Calcular el volumen de la disolución concentrada que contiene 0.045 mol de H_2SO_4:

$$\text{L de disoln conc} = (0.045\ \text{mol}\ H_2SO_4)\left(\frac{1\ \text{L disoln}}{3.0\ \text{mol}\ H_2SO_4}\right) = 0.015\ \text{L disoln}$$

Al convertir litros a mililitros, obtenemos 15 mL.

Si aplicamos la ecuación 4.35, obtenemos el mismo resultado:

$$(3.0\ M)(V_{conc}) = (0.10\ M)(450\ \text{mL})$$

$$(V_{conc}) = \frac{(0.10\ M)(450\ \text{mL})}{3.0\ M} = 15\ \text{mL}$$

De cualquier manera, vemos que si comenzamos con 15 mL de H_2SO_4 3.0 *M* y lo diluimos a un volumen total de 450 mL, obtendremos la disolución 0.10 *M* deseada.

Comprobación: El volumen calculado parece razonable, ya que un pequeño volumen de disolución concentrada se utiliza para preparar un gran volumen de disolución diluida.

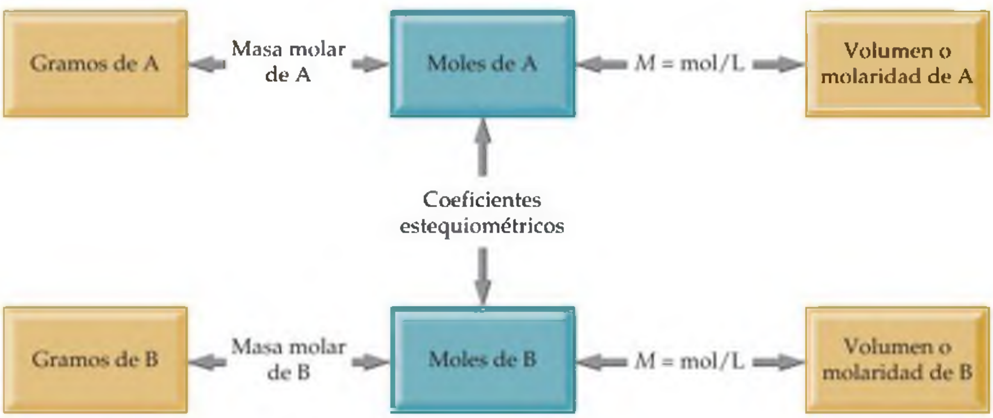
EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Qué volumen de una disolución de nitrato de plomo(II) 2.50 *M* contiene 0.0500 mol de Pb^{2+}? **(b)** ¿Cuántos mililitros de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 5.0 *M* deben diluirse para preparar 250 mL de una disolución 0.10 *M*? **(c)** Si diluimos 10.0 mL de una disolución en existencia de NaOH 10.0 *M* para formar 250 mL, cuál es la concentración de la disolución stock resultante?
Respuestas: **(a)** 0.0200 L = 20.0 mL, **(b)** 5.0 mL, **(c)** 0.40 M.

4.6 ESTEQUIOMETRÍA DE DISOLUCIONES Y ANÁLISIS QUÍMICO

Imagine que tiene que determinar las concentraciones de varios iones en una muestra de agua de un lago. Aunque se han desarrollado muchos métodos instrumentales para tales análisis, las reacciones químicas como las que explicamos en este capítulo seguirán utilizándose. En el capítulo 3 aprendimos que si conoce la ecuación química y la cantidad de un reactivo consumido en la reacción, se pueden calcular las cantidades de otros reactivos y productos. En esta sección explicaremos brevemente tales análisis de disoluciones.

Recuerde que los coeficientes de una ecuación balanceada nos indican el número relativo de moles de reactivos y productos. (Sección 3.6) Para utilizar esta información, debemos convertir en moles las cantidades de las sustancias involucradas en una reacción. Cuando manejamos gramos de sustancias, como lo hicimos en el capítulo 3, utilizamos la masa molar para realizar esta conversión. Sin embargo, cuando trabajamos con disoluciones de molaridad conocida, utilizamos la molaridad y el volumen para determinar el número de moles (moles de soluto = $M \times$ L). La figura 4.19 ▼ resume este método para utilizar estequiometría.



▲ **Figura 4.19 Procedimiento para resolver problemas.** Resumen del procedimiento utilizado para resolver problemas de estequiometría que involucran unidades de masa medidas en el laboratorio, concentración de disoluciones (molaridad) o volumen.

EJERCICIO RESUELTO 4.15 | **Cómo utilizar las relaciones de masa en una reacción de neutralización**

¿Cuántos gramos de $Ca(OH)_2$ se necesitan para neutralizar 25.0 mL de HNO_3 0.100 *M*?

SOLUCIÓN

Análisis: Los reactivos son un ácido, HNO_3, y una base, $Ca(OH)_2$. El volumen y la molaridad del HNO_3 son conocidos, y se nos pregunta cuántos gramos de $Ca(OH)_2$ se necesitan para neutralizar esta cantidad de HNO_3.

Estrategia: Podemos utilizar la molaridad y el volumen de la disolución de HNO_3 para calcular el número de moles de HNO_3. Después utilizamos la ecuación balanceada para relacionar los moles de HNO_3 con los moles de $Ca(OH)_2$. Por último, podemos convertir moles de $Ca(OH)_2$ a gramos. Estos pasos pueden resumirse de la siguiente forma:

$$L_{HNO_3} \times M_{HNO_3} \Rightarrow \text{mol } HNO_3 \Rightarrow \text{mol } Ca(OH)_2 \Rightarrow \text{g } Ca(OH)_2$$

Resolución: El producto de la concentración molar de una disolución y su volumen en litros dan el número de moles de soluto:

$$\text{moles de } HNO_3 = L_{HNO_3} \times M_{HNO_3} = (0.0250 \text{ L})\left(0.100 \frac{\text{mol } HNO_3}{\text{L}}\right)$$
$$= 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol } HNO_3$$

Debido a que ésta es una reacción de neutralización ácido-base, el HNO_3 y el $Ca(OH)_2$ reaccionan para formar H_2O y la sal que contiene Ca^{2+} y NO_3^-:

$$2\,HNO_3(ac) + Ca(OH)_2(s) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Ca(NO_3)_2(ac)$$

Entonces, 2 mol HNO_3 ≃ 1 mol $Ca(OH)_2$. Por lo tanto,

$$\text{gramos de } Ca(OH)_2 = (2.50 \times 10^{-3} \text{ mol } HNO_3)\left(\frac{1 \text{ mol } Ca(OH)_2}{2 \text{ mol } HNO_3}\right)\left(\frac{74.1 \text{ g } Ca(OH)_2}{1 \text{ mol } Ca(OH)_2}\right)$$
$$= 0.0926 \text{ g } Ca(OH)_2$$

Comprobación: La magnitud de la respuesta es razonable. Un pequeño volumen de una ácido diluido requerirá sólo una pequeña cantidad de base para neutralizarlo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Cuántos gramos de NaOH se requieren para neutralizar 20.0 mL de una disolución de H_2SO_4 0.150 *M*? **(b)** ¿Cuántos litros de $HCl(ac)$ 0.500 *M* se necesitan para reaccionar completamente con 0.100 moles de $Pb(NO_3)_2(ac)$, con la formación de un precipitado de $PbCl_2(s)$?

Respuestas: **(a)** 0.240 g, **(b)** 0.400 L.

Titulaciones

Para determinar la concentración de un soluto dado en una disolución, los químicos frecuentemente realizan una **titulación**, la cual involucra la combinación de una muestra de la disolución con una disolución reactiva de concentración conocida, llamada **disolución estándar**. Las titulaciones pueden realizarse mediante reacciones ácido-base, de precipitación o de oxidación-reducción. Suponga que tenemos una disolución de HCl de concentración desconocida, y una disolución de NaOH que sabemos es 0.100 *M*. Para determinar la concentración de la disolución de HCl, tomamos un volumen específico de esa disolución, digamos 20.00 mL. Después lentamente agregamos la disolución estándar de NaOH hasta que se complete la reacción de neutralización entre el HCl y el NaOH. El punto en que reaccionan cantidades estequiométricamente equivalentes, se le conoce como **punto de equivalencia** de la titulación.

PIÉNSELO UN POCO

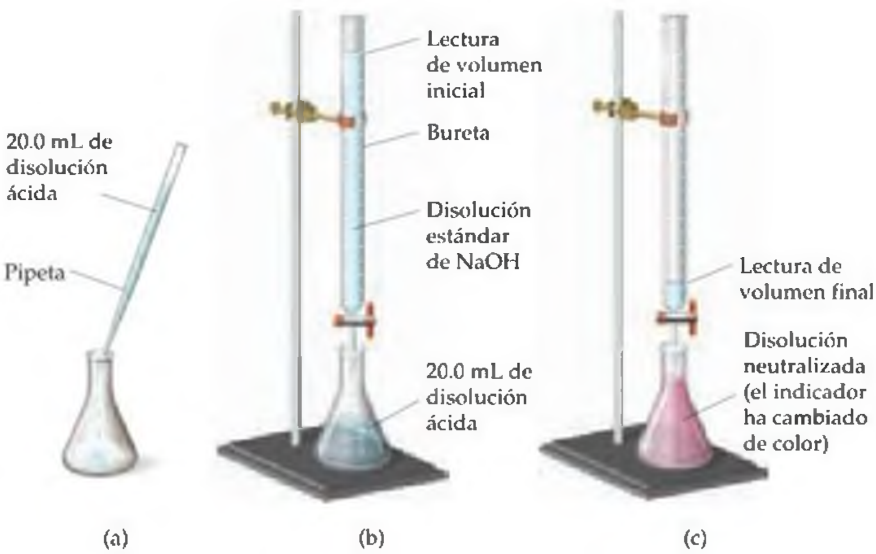
25.00 mL de una disolución de HBr 0.100 *M* se titulan con una disolución de NaOH 0.200 *M*. ¿Cuántos mL de la disolución de NaOH se requieren para alcanzar el punto de equivalencia?

Para titular una disolución desconocida con una disolución estándar, debe haber alguna forma de determinar cuándo se ha llegado al punto de equivalencia de

(a) (b) (c)

▲ **Figura 4.20 Cambio en la apariencia de una disolución que contiene el indicador fenolftaleína conforme se le agrega una base.** (a) Antes del punto final, la disolución es incolora. (b) Al aproximarse al punto final, en donde se agrega la base se forma un color rosa pálido. (c) En el punto final, este color rosa pálido se extiende a través de la disolución después de mezclarla. Al agregar más base, la intensidad del color rosa aumenta.

la titulación. En las titulaciones ácido-base, se utilizan compuestos orgánicos de elevado peso molecular conocidos como **indicadores** ácido-base para este propósito, los cuales cambian de color dependiendo del carácter ácido o básico de la disolución. Por ejemplo, el indicador conocido como fenolftaleína es incoloro en disoluciones ácidas, pero es rosa en disoluciones básicas. Si agregamos fenolftaleína a una disolución ácida desconocida, la disolución permanecerá incolora, como muestra la figura 4.20(a)▲. Después podemos agregar una base estándar con una bureta, hasta que la disolución apenas se torne de color rosa, como vemos en la figura 4.20(b). Este cambio de color indica que el ácido ha sido neutralizado, y que la gota de base que ocasionó que la disolución adquiriera color no encontró ácido con el cual reaccionar. La disolución entonces se vuelve básica, y el indicador la torna rosa. El cambio de color señala el *punto final* de la titulación, que por lo general coincide con mucha exactitud con el punto de equivalencia. Se debe tener cuidado de elegir indicadores cuyo punto final coincida con el punto de equivalencia de la titulación. En el capítulo 17 consideraremos esta cuestión. El procedimiento de titulación se resume en la figura 4.21▼.



◀ **Figura 4.21 Procedimiento de titulación de un ácido con una disolución estándar de NaOH.** (a) Una cantidad conocida de ácido se vierte en un matraz Erlenmeyer. (b) Se agrega un indicador ácido-base, y con una bureta se añade la disolución estándar de NaOH. (c) El punto de equivalencia se hace evidente por el cambio de color del indicador.

EJERCICIO RESUELTO 4.16 | Cómo determinar la cantidad de soluto a través de la titulación

La cantidad de Cl^- en el suministro de agua municipal se determinó titulando una muestra con Ag^+. La reacción que ocurre durante la titulación es

$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$$

El punto final de este tipo de titulación se hace evidente por un cambio en el color de un tipo especial de indicador. **(a)** ¿Cuántos gramos del ion cloruro hay en una muestra de agua, si se necesitan 20.2 mL de Ag^+ 0.100 *M* para reaccionar con todo el cloruro de la muestra? **(b)** Si la muestra tiene una masa de 10.0 g, qué porcentaje de Cl^- contiene?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona el volumen (20.2 mL) y la molaridad (0.100 *M*) de una disolución de Ag^+, y la ecuación química para la reacción de este ion con Cl^-. Primero se nos pide que calculemos el número de gramos de Cl^- en la muestra, y segundo que calculemos el porcentaje en masa del Cl^- en la muestra.

(a) Estrategia: Comenzamos utilizando el volumen y la molaridad de Ag^+ para calcular el número de moles de Ag^+ utilizados en la titulación. Después podemos utilizar la ecuación balanceada para determinar los moles de Cl^- en la muestra, y de ahí los gramos de Cl^-.

Resolución:

$$\text{moles de } Ag^+ = (20.2 \text{ mL disoln})\left(\frac{1 \text{ L disoln}}{1000 \text{ mL disoln}}\right)\left(0.100\,\frac{\text{mol } Ag^+}{\text{L disoln}}\right)$$

$$= 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol } Ag^+$$

A partir de la ecuación balanceada vemos que 1 mol Ag^+ ≏ 1 mol Cl^-. Utilizando esta información y la masa molar de Cl, tenemos

$$\text{gramos de } Cl^- = (2.02 \times 10^{-3} \text{ mol } Ag^+)\left(\frac{1 \text{ mol } Cl^-}{1 \text{ mol } Ag^+}\right)\left(\frac{35.5 \text{ g } Cl^-}{1 \text{ mol } Cl^-}\right)$$

$$= 7.17 \times 10^{-2} \text{ g } Cl^-$$

(b) Estrategia: Para calcular el porcentaje de Cl^- en la muestra, comparamos el número de gramos de Cl^- en la muestra, 7.17×10^{-2} g, con la masa original de la muestra, 10.0 g.

Resolución: $$\text{Porcentaje de } Cl^- = \frac{7.17 \times 10^{-2} \text{ g}}{10.0 \text{ g}} \times 100\% = 0.717\% \; Cl^-$$

Comentario: El ion cloruro es uno de los iones más comunes en agua potable y en agua residual. El agua del océano contiene 1.92% de Cl^-. Si el agua que contiene Cl^- tiene o no un sabor salado depende de la presencia de otros iones. Si los únicos iones presentes son Na^+, podría detectarse un sabor salado con una concentración de Cl^- tan pequeña como 0.03%.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de una mena de hierro se disuelve en ácido, y el hierro se convierte en Fe^{2+}. Después la muestra se titula con 47.20 mL de una disolución de MnO_4^- 0.02240 *M*. La reacción de oxidación-reducción que ocurre durante la titulación es la siguiente:

$$MnO_4^-(ac) + 5\,Fe^{2+}(ac) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 5\,Fe^{3+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

(a) ¿Cuántos moles de MnO_4^- se agregaron a la disolución? **(b)** ¿Cuántos moles de Fe^{2+} había en la muestra? **(c)** ¿Cuántos gramos de hierro había en la muestra? **(d)** Si la muestra tenía una masa de 0.8890 g, ¿cuál es el porcentaje de hierro en la muestra?
Respuestas: **(a)** 1.057×10^{-3} moles de MnO_4^-, **(b)** 5.286×10^{-3} moles de Fe^{2+}, **(c)** 0.2952 g, **(d)** 33.21%.

EJERCICIO RESUELTO 4.17 | Cómo determinar la concentración de una disolución a través de una titulación ácido-base

Un método comercial utilizado para pelar papas es sumergirlas en una disolución de NaOH durante un tiempo corto, sacarlas del NaOH y después rociarlas a presión para eliminar la cáscara. La concentración del NaOH generalmente se encuentra en el intervalo de 3 a 6 *M*. El NaOH se analiza periódicamente. Uno de estos análisis se requirieron 45.7 mL de H_2SO_4 0.500 *M* para neutralizar una muestra de 20.0 mL de la disolución de NaOH. ¿Cuál es la concentración de la disolución de NaOH?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporcionó el volumen (45.7 mL) y la molaridad (0.500 *M*) de una disolución de H_2SO_4 que reacciona completamente con una muestra de 20.0 mL de NaOH. Nos piden que calcular la molaridad de la disolución de NaOH.

Estrategia: Podemos utilizar el volumen y la molaridad del H_2SO_4 para calcular el número de moles de esta sustancia. Después podemos utilizar esta cantidad y la ecuación balanceada para la reacción, para calcular el número de moles de NaOH. Por último, utilizamos los moles de NaOH y el volumen de esta disolución para calcular la molaridad.

Resolución: El número de moles de H_2SO_4 está dado por el producto del volumen y la molaridad de esta disolución:

$$\text{moles de } H_2SO_4 = (45.7 \text{ mL disoln})\left(\frac{1 \text{ L disoln}}{1000 \text{ mL disoln}}\right)\left(0.500\,\frac{\text{mol } H_2SO_4}{\text{L disoln}}\right)$$

$$= 2.28 \times 10^{-2} \text{ mol } H_2SO_4$$

Los ácidos reaccionan con los hidróxidos metálicos para formar agua y una sal. Por lo tanto, la ecuación balanceada para la reacción de neutralización es

$$H_2SO_4(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Na_2SO_4(ac)$$

De acuerdo con la ecuación balanceada, 1 mol H_2SO_4 $\simeq$ 2 mol NaOH. Por lo tanto,

$$\text{moles de NaOH} = (2.28 \times 10^{-2} \text{ mol } H_2SO_4)\left(\frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } H_2SO_4}\right)$$

$$= 4.56 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH}$$

Si conocemos el número de moles de NaOH presente en 20.0 mL de disolución, podemos calcular la molaridad de esta disolución:

$$\text{Molaridad de NaOH} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L disoln}} = \left(\frac{4.56 \times 10^{-2} \text{ mol NaOH}}{20.0 \text{ mL disoln}}\right)\left(\frac{1000 \text{ mL disoln}}{1 \text{ L disoln}}\right)$$

$$= 2.28\,\frac{\text{mol NaOH}}{\text{L disoln}} = 2.28\,M$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la molaridad de una disolución de NaOH, si se necesitan 48.0 mL de ésta para neutralizar 35.0 mL de H_2SO_4 0.144 *M*?

Respuesta: 0.210 *M*.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

Nota: los ejercicios integradores requieren habilidades de capítulos anteriores, así como las de este capítulo.

Una muestra de 70.5 mg de fosfato de potasio se agrega a 15.0 mL de nitrato de plata 0.050 *M*, lo que da como resultado la formación de un precipitado. **(a)** Escriba la ecuación molecular de la reacción. **(b)** ¿Cuál es el reactivo limitante de la reacción? **(c)** Calcule el rendimiento teórico, en gramos, del precipitado que se forma.

SOLUCIÓN

(a) El fosfato de potasio y el nitrato de plata son compuestos iónicos. El fosfato de potasio contiene iones K^+ y PO_4^{3-}, por lo que su fórmula química es K_3PO_4. El nitrato de plata contiene iones Ag^+ y NO_3^-, por lo que su fórmula química es $AgNO_3$. Como ambos reactivos son electrolitos fuertes, la disolución contiene iones K^+, PO_4^{3-}, Ag^+ y NO_3^-, antes de que tenga lugar la reacción. De acuerdo con las reglas de solubilidad de la tabla 4.1, los iones Ag^+ y PO_4^{3-} forman un compuesto insoluble, por lo que el Ag_3PO_4 precipitará de la disolución. En contraste, el K^+ y el NO_3^- permanecerán en disolución, ya que el KNO_3 es soluble en agua. Por lo tanto, la ecuación molecular balanceada para la reacción es

$$K_3PO_4(ac) + 3\,AgNO_3(ac) \longrightarrow Ag_3PO_4(s) + 3\,KNO_3(ac)$$

(b) Para determinar el reactivo limitante, debemos examinar el número de moles de cada reactivo. (Sección 3.7) El número de moles del K_3PO_4 se calcula a partir de la masa de la muestra, utilizando la masa molar como factor de conversión. (Sección 3.4) La masa

molar del K_3PO_4 es 3(39.1) + 31.0 + 4(16.0) = 212.3 g/mol. Al convertir miligramos a gramos y después a moles, tenemos

$$(70.5 \text{ mg } K_3PO_4)\left(\frac{10^{-3} \text{ g } K_3PO_4}{1 \text{ mg } K_3PO_4}\right)\left(\frac{1 \text{ mol } K_3PO_4}{212.3 \text{ g } K_3PO_4}\right) = 3.32 \times 10^{-4} \text{ mol } K_3PO_4$$

Determinamos el número de moles de $AgNO^3$ a partir del volumen y la molaridad de la disolución. (Sección 4.5) Al convertir mililitros a litros y después a moles, tenemos

$$(15.0 \text{ mL})\left(\frac{10^{-3} \text{ L}}{1 \text{ mL}}\right)\left(\frac{0.050 \text{ mol } AgNO_3}{\text{L}}\right) = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol } AgNO_3$$

Si comparamos las cantidades de los dos reactivos, encontramos que hay $(7.5 \times 10^{-4})/(3.32 \times 10^{-4}) = 2.3$ veces más moles de $AgNO_3$ que moles de K_3PO_4. Sin embargo, de acuerdo con la ecuación balanceada, 1 mol de K_3PO_4 requiere 3 moles de $AgNO_3$. Por lo tanto, no hay suficiente $AgNO_3$ para consumir el K_3PO_4, y el $AgNO_3$ es el reactivo limitante.

(c) El precipitado es Ag_3PO_4, cuya masa molar es 3(107.9) + 31.0 + 4(16.0) = 418.7 g/mol. Para calcular el número de gramos de Ag_3PO_4 que podría producirse en esta reacción (el rendimiento teórico), utilizamos el número de moles del reactivo limitante, convertimos los moles de $AgNO_3 \Rightarrow$ mol $Ag_3PO_4 \Rightarrow$ g Ag_3PO_4. Utilizamos los coeficientes de la ecuación balanceada para convertir moles de $AgNO_3$ en moles de Ag_3PO_4, y utilizamos la masa molar de Ag_3PO_4 para convertir en gramos el número de moles de esta sustancia.

$$(7.5 \times 10^{-4} \text{ mol } AgNO_3)\left(\frac{1 \text{ mol } Ag_3PO_4}{3 \text{ mol } AgNO_3}\right)\left(\frac{418.7 \text{ g } Ag_3PO_4}{1 \text{ mol } Ag_3PO_4}\right) = 0.10 \text{ g } Ag_3PO_4$$

La respuesta sólo tiene dos cifras significativas, porque la cantidad de $AgNO_3$ está dada con sólo dos cifras significativas.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 4.1 Las disoluciones en las que el agua es el medio disolvente, se conocen como **disoluciones acuosas**. El componente de la disolución que se encuentra en mayor cantidad es el **disolvente**. Los otros componentes son los **solutos**.

Cualquier sustancia cuya disolución acuosa contenga iones, se conoce como **electrolito**. Cualquier sustancia que forme una disolución que no contenga iones, se conoce como **no electrolito**. Los electrolitos que están presentes en disolución completamente en forma de iones son **electrolitos fuertes**, mientras que aquellos que están parcialmente en forma de iones y parcialmente como moléculas son **electrolitos débiles**. Los compuestos iónicos se disocian en iones cuando se disuelven, y son electrolitos fuertes. La solubilidad de las sustancias iónicas es posible que se efectué por medio del proceso de **solvatación**, la interacción de los iones con moléculas disolventes polares. La mayoría de los compuestos moleculares son no electrolitos, aunque algunos son electrolitos débiles, y unos cuantos son electrolitos fuertes. Cuando se representa la ionización de un electrolito débil en disolución, se utilizan flechas en ambas direcciones, las cuales indican que las reacciones directa e inversa pueden lograr un balance químico, conocido como **equilibrio químico**.

Sección 4.2 Las **reacciones de precipitación** son aquellas en las que se forma un producto insoluble, llamado **precipitado**. Las reglas de solubilidad son útiles para determinar si un compuesto iónico será o no soluble en agua. (La **solubilidad** de una sustancia es la cantidad que se disuelve en una cantidad dada de disolvente). Las reacciones como las de precipitación, en las que los cationes y los aniones parecen intercambiar compañeros, se conocen como **reacciones de intercambio**, o **reacciones de metátesis**.

Las ecuaciones químicas se escriben para mostrar si las sustancias disueltas están presentes en la disolución predominantemente como iones o como moléculas. Cuando se utilizan las fórmulas químicas completas de todos los reactivos y productos, la ecuación se conoce como **ecuación molecular**. Una **ecuación iónica completa** muestra a todos los electrolitos fuertes disueltos en forma de sus iones componentes. En una **ecuación iónica neta**, se omiten aquellos iones que pasan por la reacción sin cambios (**iones espectadores**).

Sección 4.3 Los ácidos y las bases son electrolitos importantes. Los ácidos son donadores de protones; incrementan la concentración de $H^+(ac)$ de las disoluciones acuosas a las que son agregados. Las bases son aceptores de protones; in-

crementan la concentración de $OH^-(ac)$ de las disoluciones acuosas. Aquellos ácidos y bases que son electrolitos fuertes se conocen como **ácidos fuertes** y **bases fuertes**, respectivamente. Aquellos que son electrolitos débiles son **ácidos débiles** y **bases débiles**. Cuando se mezclan disoluciones de ácidos y bases, ocurre una **reacción de neutralización**. La reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico produce agua y una **sal**. También pueden formarse gases como resultado de reacciones ácido-base. La reacción de un sulfuro con un ácido forma $H_2S(g)$; la reacción entre un carbonato y un ácido forma $CO_2(g)$.

Sección 4.4 La **oxidación** es la pérdida de electrones que experimenta una sustancia, mientras que la **reducción** es la ganancia de electrones de una sustancia. Los **números de oxidación** dan seguimiento a los electrones durante las reacciones químicas, y son asignados a los átomos por medio de reglas específicas. La oxidación de un elemento da como resultado un incremento en su número de oxidación, mientras que la reducción se ve acompañada por una disminución en el número de oxidación. La oxidación siempre es acompañada por la reducción, lo que da lugar a **reacciones de oxidación-reducción** o redox.

Muchos metales son oxidados por O_2, ácidos y sales. Las reacciones redox entre metales y ácidos, y entre metales y sales se conocen como **reacciones de desplazamiento**. Los productos de estas reacciones de desplazamiento siempre son un elemento (H_2 o un metal) y una sal. La comparación de tales reacciones nos permite clasificar a los metales de acuerdo con su facilidad de oxidación. A la lista de metales clasificada en orden decreciente de su facilidad de oxidación se le conoce como **serie de actividad**. Cualquier metal de la lista puede ser oxidado por los iones de los metales (o por H^+) que se encuentran por debajo de él en la serie de actividad.

Sección 4.5 La composición de una disolución expresa las cantidades relativas de disolvente y solutos que contiene. Una de las formas comunes de expresar la **concentración** de un soluto en una disolución es en términos de la molaridad. La **molaridad** de una disolución es el número de moles de soluto por litro de disolución. La molaridad permite interconvertir el volumen de una disolución y el número de moles de soluto. Las disoluciones de molaridad conocida pueden prepararse pesando el soluto y diluyéndolo hasta un volumen conocido, o mediante la **dilución** de una disolución más concentrada de concentración conocida (una disolución en existencia). Al agregar disolvente a la disolución (el proceso de dilución) se disminuye la concentración del soluto sin modificar el número de moles del soluto en la disolución ($M_{conc} \times V_{conc} = M_{dil} \times V_{dil}$).

Sección 4.6 En el proceso conocido como **titulación**, combinamos una disolución de concentración conocida (una **disolución estándar**) con una disolución de concentración desconocida, para determinar la concentración desconocida o la cantidad de soluto en la muestra desconocida. El punto en la titulación en la que reaccionan cantidades estequiométricamente equivalentes de reactivos, se conoce como **punto de equivalencia**. Se puede utilizar un **indicador** para mostrar el punto final de la titulación, el que está muy cercano al punto de equivalencia.

HABILIDADES CLAVE

- Reconocer compuestos como ácidos o bases, y electrolitos fuertes y débiles o no electrolitos.
- Reconocer reacciones como ácido-base, precipitación, metatésis o redox.
- Calcular moles o gramos de sustancias en una disolución, por medio de la molaridad.
- Comprender cómo llevar a cabo una dilución para preparar una disolución con la concentración deseada.
- Comprender cómo realizar e interpretar los resultados de una titulación.

ECUACIONES CLAVE

- $\text{Molaridad} = \dfrac{\text{moles de soluto}}{\text{volumen de la disolución en litros}}$ [4.33] — La molaridad es la unidad de concentración más común en química

- $M_{conc} \times V_{conc} = M_{dil} \times V_{dil}$ [4.35] — Cuando se agrega un disolvente a una disolución concentrada para preparar una disolución diluida, podemos calcular las molaridades y los volúmenes de ambas disoluciones, concentrada y diluida, si tres de las cantidades son conocidas

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

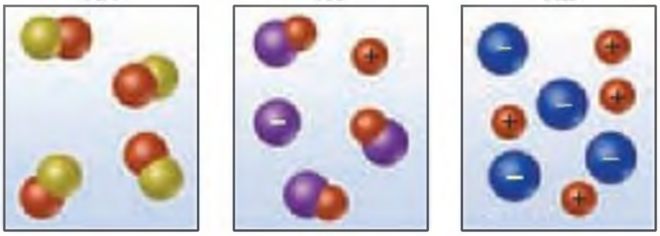
4.1 ¿Cuál de las siguientes representaciones esquemáticas describe mejor una disolución de Li_2SO_4 en agua (por simplicidad, las moléculas de agua no se muestran)? [Sección 4.1]

(a) (b) (c)

4.2 El metanol, CH_3OH, y el cloruro de hidrógeno, HCl, son sustancias moleculares; mientras que una disolución acuosa de metanol no conduce una corriente eléctrica, una disolución de HCl sí lo hace. Explique esta diferencia. [Sección 4.1].

4.3 Las disoluciones acuosas de tres sustancias diferentes, AX, AY y AZ, están representadas por los tres diagramas que aparecen a continuación. Identifique cada sustancia como electrolito fuerte, electrolito débil, o no electrolito. [Sección 4.1]

AX AY AZ



(a) (b) (c)

4.4 Una disolución de ácido acético, CH_3COOH, 0.1 *M* provoca que se encienda la bombilla del aparato en la figura 4.2 casi con la misma intensidad que una disolución de HBr 0.001 *M*. ¿Cómo comprobaría este hecho? [Sección 4.1]

4.5 Se le muestran tres sólidos blancos, A, B y C, que son glucosa (una sustancia del azúcar), NaOH y AgBr. El sólido A se disuelve en agua para formar una disolución conductora, B no es soluble en agua y C se disuelve en agua para formar una disolución no conductora. Identifique quién es A, B y C. [Sección 4.2]

4.6 Hemos visto que los iones en disoluciones acuosas se estabilizan por las atracciones entre los iones y las moléculas de agua. Entonces, ¿por qué algunos pares de iones en una disolución forman precipitados? [Sección 4.2]

4.7 Cuál de los siguientes iones siempre será un ion espectador en una reacción de precipitación? **(a)** Cl^-, **(b)** NO_3^-, **(c)** NH_4^+, **(d)** S^{2-}, **(e)** SO_4^{2-}. Explique brevemente su respuesta. [Sección 4.2]

4.8 Si han despegado las etiquetas de dos botellas, una contiene $Mg(NO_3)_2$ y la otra $Pb(NO_3)_2$. Si tiene una botella con H_2SO_4 diluido, ¿cómo podría utilizarlo para analizar una porción de cada disolución e identificar cuál disolución es cuál? [Sección 4.2]

4.9 Explique cómo una reacción redox involucra a los electrones de la misma forma en la que una reacción ácido-base involucra a los protones. [Secciones 4.3 y 4.4]

4.10 Si desea duplicar la concentración de una disolución, ¿cómo lo puede hacer? [Sección 4.5]

EJERCICIOS

Electrolitos

4.11 Cuando le preguntaron a un estudiante el motivo por el cual las disoluciones electrolíticas conducen electricidad, el estudiante respondió que se debía al movimiento de los electrones a través de la disolución. ¿Es correcta la respuesta del estudiante? si no, ¿cuál es la respuesta correcta?

4.12 Cuando se disuelve metanol, CH_3OH, en agua, da como resultado una disolución no conductora. Cuando el ácido acético, (CH_3COOH), se disuelve en agua, la disolución es ácida y conduce débilmente la electricidad. Describa qué sucede durante la disolución en ambos casos y explique los diferentes resultados.

4.13 Previamente aprendimos que muchos sólidos iónicos se disuelven en agua para formar electrolitos fuertes, es decir, como iones separados en una disolución. ¿Cuáles son las propiedades del agua que facilitan el proceso?

4.14 ¿Qué significa cuando decimos que los iones se hidratan cuando una sustancia iónica se disuelve en el agua?

4.15 Especifique cuáles iones están presentes en una disolución después de disolver cada una de las siguientes sustancias en agua: **(a)** $ZnCl_2$, **(b)** HNO_3, **(c)** $(NH_4)_2SO_4$, **(d)** $Ca(OH)_2$.

4.16 Especifique cuáles iones están presentes después de disolver en agua cada una de las siguientes sustancias: **(a)** MgI_2, **(b)** $Al(NO_3)_3$, **(c)** $HClO_4$, **(d)** $NaCH_3COO$.

4.17 El ácido fórmico, HCOOH, es un electrolito débil. ¿Cuáles partículas del soluto están presentes en una disolución acuosa de este compuesto? Escriba la ecuación química para la ionización de HCOOH.

4.18 La acetona, CH_3COCH_3, es un no electrolito; el ácido hipocloroso, HClO, es un electrolito débil; y el cloruro de amonio, NH_4Cl, es un electrolito fuerte. **(a)** ¿Cuáles son las partículas del soluto presentes en las disoluciones acuosas de cada uno de los compuestos? **(b)** Si disolvemos en una disolución 0.1 moles de cada compuesto, ¿cuál de ellos contiene 0.2 moles de partículas del soluto, cuál contiene 0.1 moles de partículas del soluto, y cuál contiene entre 0.1 y 0.2 moles de partículas del soluto?

Reacciones de precipitación y ecuaciones iónica netas

4.19 Utilizando las reglas de solubilidad, para cada uno de los siguientes compuestos, prediga si es soluble o insoluble en agua: **(a)** $NiCl_2$, **(b)** Ag_2S, **(c)** Cs_3PO_4, **(d)** $SrCO_3$, **(e)** $PbSO_4$.

4.20 Para cada uno de los siguientes compuestos, prediga si es soluble o insoluble en agua: **(a)** $Ni(OH)_2$, **(b)** $PbBr_2$, **(c)** $Ba(NO_3)_2$, **(d)** $AlPO_4$, **(e)** $AgCH_3COO$.

4.21 ¿Habrá formación de un precipitado si mezclamos las siguientes disoluciones? Si lo hay, escriba la ecuación química balanceada para cada reacción. **(a)** Na_2CO_3 y $AgNO_3$, **(b)** $NaNO_3$ y $NiSO_4$, **(c)** $FeSO_4$ y $Pb(NO_3)_2$.

4.22 Identifique el precipitado (si existe) que se forma cuando se mezclan las siguientes disoluciones, y escriba la ecuación balanceada para cada reacción: **(a)** $Ni(NO_3)_2$ y NaOH, **(b)** NaOH y K_2SO_4, **(c)** Na_2S y $Cu(CH_3COO)_2$.

4.23 Escriba el nombre de los iones espectadores en cualquier reacción que pudiera estar involucrada al mezclar cada uno de los siguientes pares de disoluciones:
(a) $Na_2CO_3(ac)$ y $MgSO_4(ac)$
(b) $Pb(NO_3)_2(ac)$ y $Na_2S(ac)$
(c) $(NH_4)_3PO_4(ac)$ y $CaCl_2(ac)$

4.24 Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas para las reacciones que ocurren en cada uno de los siguientes casos. Identifique el(los) ion(es) espectador(es) en cada reacción.
(a) $Cr_2(SO_4)_3(ac) + (NH_4)_2CO_3(ac) \longrightarrow$
(b) $Ba(NO_3)_2(ac) + K_2SO_4(ac) \longrightarrow$
(c) $Fe(NO_3)_2(ac) + KOH(ac) \longrightarrow$

4.25 Muestras individuales de una disolución de una sal desconocida se tratan con disoluciones diluidas de HBr, H_2SO_4 y NaOH. En los tres casos se forman precipitados. ¿Cuál de los siguientes cationes podría contener la disolución: K^+; Pb^{2+}; Ba^{2+}?

4.26 Muestras individuales de una disolución de un compuesto iónico desconocido se tratan con disoluciones diluidas de $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ y $BaCl_2$. En los tres casos se forman precipitados. ¿Cuál de los siguientes podría ser el anión de la sal desconocida: Br^-; $CO_3{}^{2-}$; $NO_3{}^-$?

4.27 Usted sabe que un frasco sin etiqueta contiene una disolución de uno de los siguientes compuestos: $AgNO_3$, $CaCl_2$ o $Al_2(SO_4)_3$. Un amigo sugiere probar una muestra del contenido del frasco con $Ba(NO_3)_2$ y luego con NaCl. Explique por qué estas dos pruebas podrían ser suficientes para determinar cuál es la sal está presente en la disolución.

4.28 Se mezclan tres disoluciones para formar una sola. Una contiene 0.2 moles de $Pb(CH_3COO)_2$, la segunda contiene 0.1 moles de Na2S y la tercera contiene 0.1 moles de $CaCl_2$. **(a)** Escriba las ecuaciones iónicas netas para la reacción (o reacciones) de precipitación que ocurran. **(b)** ¿Cuál es el ion espectador en la disolución?

Reacciones ácido-base

4.29 ¿Cuál de las siguientes disoluciones contiene la concentración más elevada de protones solvatados: **(a)** LiOH 0.2 *M*, **(b)** HI 0.2 *M*, **(c)** alcohol metílico (CH_3OH) 1.0 *M*? Explique su respuesta.

4.30 ¿Cuál de las siguientes disoluciones es la más básica? **(a)** 0.6 *M* NH_3, **(b)** 0.150 *M* KOH, **(c)** 0.100 *M* $Ba(OH)_2$. Explique su respuesta.

4.31 ¿Cuál es la diferencia entre **(a)** un ácido monoprótico y un ácido diprótico; **(b)** un ácido débil y un ácido fuerte; **(c)** un ácido y una base.

4.32 Explique las siguientes observaciones: **(a)** el NH_3 no contiene iones OH^-, pero sus disoluciones acuosas son básicas; **(b)** se dice que el HF es un ácido débil, pero es muy reactivo; **(c)** aunque el ácido sulfúrico es un electrolito fuerte, una disolución acuosa de H_2SO_4 contiene mas iones $HSO_4{}^-$ que iones $SO_4{}^{2-}$.

4.33 El HCl, el HBr y el HI son ácidos fuertes, sin embargo, el HF es un ácido débil. ¿Qué significa esto en términos del grado de ionización de estas sustancias en disolución?

4.34 ¿Cuál es la relación entre las reglas de solubilidad que aparecen en la tabla 4.1 y la lista de bases fuertes de la tabla 4.2? Otra manera de plantear la pregunta anterior es, por ejemplo, ¿por qué el $Cd(OH)_2$, no esta listado como una base fuerte en la tabla 4.2?

4.35 Clasifique cada una de las siguientes sustancias como ácido, base, sal o ninguno de los anteriores. Indique si la sustancia existe en una disolución acuosa completamente en forma molecular, enteramente como iones, o como una mezcla de moléculas y iones. **(a)** HF; **(b)** acetonitrilo, CH_3CN; **(c)** $NaClO_4$; **(d)** $Ba(OH)_2$.

4.36 Una disolución acuosa de un soluto desconocido se prueba con papel tornasol y resulta ser ácida. La disolución es un conductor débil comparada con una disolución de NaCl con la misma concentración. ¿Cuál de las siguientes sustancias podría ser la sustancia desconocida: KOH, NH_3, HNO_3, $KClO_2$, H_3PO_3, CH_3COCH_3 (acetona)?

4.37 Clasifique cada una de las siguientes sustancias en agua como no electrolitos, electrolitos débiles o electrolitos fuertes: **(a)** H_2SO_3, **(b)** C_2H_5OH (etanol), **(c)** NH_3, **(d)** $KClO_3$, **(e)** $Cu(NO_3)_2$.

4.38 Clasifique cada una de las siguientes disoluciones acuosas como no electrolito, electrolito débil o electrolito fuerte: **(a)** $HClO_4$, **(b)** HNO_3, **(c)** NH_4Cl, **(d)** CH_3COCH_3 (acetona), **(e)** $CoSO_4$, **(f)** $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa).

4.39 Complete y balancee las siguientes ecuaciones moleculares, después escriba la ecuación iónica neta para cada una:
(a) $HBr(ac) + Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow$
(b) $Cu(OH)_2(s) + HClO_4(ac) \longrightarrow$
(c) $Al(OH)_3(s) + HNO_3(ac) \longrightarrow$

4.40 Escriba las ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para cada una de las reacciones de neutralización siguientes
(a) El ácido acético acuoso es neutralizado con hidróxido de potasio acuoso.
(b) El hidróxido de cromo(III) sólido reacciona con ácido nítrico.
(c) Reaccionan ácido hipocloroso acuoso e hidróxido de calcio acuoso.

4.41 Escriba las ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones, e identifique el gas formado en cada una: **(a)** el sulfuro de cadmio reacciona con una disolución acuosa de ácido sulfúrico; **(b)** el carbonato de magnesio sólido reacciona con una disolución acuosa de ácido perclórico.

4.42 Debido a que el ion óxido es básico, los óxidos metálicos reaccionan fácilmente con los ácidos. **(a)** Escriba la ecuación iónica neta para la siguiente reacción:

$$FeO(s) + 2\,HClO_4(ac) \longrightarrow Fe(ClO_4)_2(ac) + H_2O(l)$$

(b) Basándose en la ecuación del inciso (a), escriba la ecuación iónica neta para la reacción que ocurre entre el $NiO(s)$ y una disolución acuosa de ácido nítrico.

4.43 Escriba las ecuaciones moleculares e iónicas netas balanceadas para la reacción que ocurre cuando **(a)** el $CaCO_3$ sólido reacciona con una disolución de ácido nítrico; **(b)** el sulfuro de hierro(II) sólido reacciona con una disolución acuosa de ácido bromhídrico.

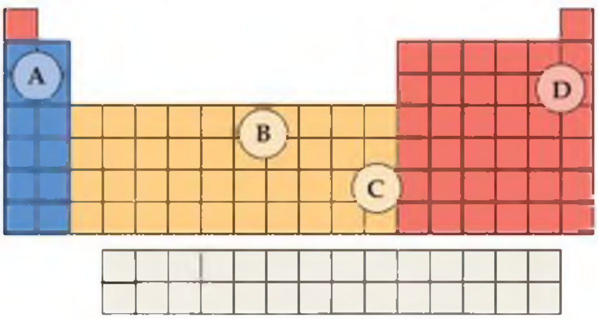
4.44 Cuando el K_2O se disuelve en agua, el ion óxido reacciona con las moléculas de agua para formar iones hidróxido. Escriba las ecuaciones molecular y iónica neta para esta reacción. De acuerdo con las definiciones de ácido y base, ¿cuál ion es la base para ésta reacción?, ¿cuál es el ácido?, ¿cuál es el ion espectador en la reacción?

Reacciones de oxidación-reducción

4.45 Defina la oxidación y la reducción en términos de **(a)** transferencia de electrones y **(b)** números de oxidación.

4.46 ¿Puede haber oxidación sin una reducción que la acompañe? Explique su respuesta.

4.47 ¿Cuál de las regiones señaladas con círculos en la tabla periódica que aparece a continuación contiene los elementos que se oxidan con mayor facilidad? ¿Cuáles contienen los elementos que se oxidan con menor facilidad?



4.48 A partir de los elementos que aparecen en la tabla 4.5, seleccione un elemento que se localice en la región A de la tabla periódica anterior y otro elemento que se localice en la región C. Escriba la ecuación de oxidación-reducción balanceada que muestre la oxidación de un metal y la reducción de un ion del otro. Necesitará decidir cuál elemento se oxida y cuál se reduce.

4.49 Determine el número de oxidación para los elementos indicados en cada una de las siguientes sustancias: **(a)** S en SO_2, **(b)** C en $COCl_2$, **(c)** Mn en MnO_4^-, **(d)** Br en HBrO, **(e)** As en As_4, **(f)** O en K_2O_2.

4.50 Determine el número de oxidación para los elementos indicados en cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** Ti en TiO_2, **(b)** Sn en $SnCl_3^-$, **(c)** C en $C_2O_4^{2-}$, **(d)** N en N_2H_4, **(e)** N en HNO_2, **(f)** Cr en $Cr_2O7_2^-$.

4.51 ¿Cuál elemento se oxida y cuál se reduce en las siguientes reacciones?

(a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$

(b) $3\,Fe(NO_3)_2(ac) + 2\,Al(s) \longrightarrow 3\,Fe(s) + 2\,Al(NO_3)_3(ac)$

(c) $Cl_2(ac) + 2\,NaI(ac) \longrightarrow I_2(ac) + 2\,NaCl(ac)$

(d) $PbS(s) + 4\,H_2O_2(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + 4\,H_2O(l)$

4.52 ¿Cuáles de las siguientes son reacciones redox? Para aquellas que lo son, indique cuál elemento se oxida y cuál se reduce. Para aquellas que no, indique si son reacciones de precipitación o ácido-base.

(a) $Cu(OH)_2(s) + 2\,HNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2\,H_2O(l)$

(b) $Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$

(c) $Sr(NO_3)_2(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow SrSO_4(s) + 2\,HNO_3(ac)$

(d) $4\,Zn(s) + 10\,H^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac) \longrightarrow 4\,Zn^{2+}(ac) + N_2O(g) + 5\,H_2O(l)$

4.53 Escriba las ecuaciones moleculares y iónicas netas balanceadas para las reacciones de **(a)** manganeso con ácido sulfúrico diluido; **(b)** cromo con ácido bromhídrico; **(c)** estaño con ácido clorhídrico; **(d)** aluminio con ácido fórmico, HCOOH.

4.54 Escriba las ecuaciones moleculares y iónicas netas balanceadas para las reacciones de **(a)** ácido clorhídrico con níquel; **(b)** ácido sulfúrico diluido y hierro; **(c)** ácido bromhídrico con magnesio; **(d)** ácido acético, CH_3COOH, con zinc.

4.55 Utilizando la serie de actividad (Tabla 4.5), escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las siguientes reacciones. Si no ocurre reacción alguna, simplemente escriba SR. **(a)** El hierro metálico se agrega a una disolución de nitrato de cobre(II); **(b)** el zinc metálico se agrega a una disolución de sulfato de magnesio; **(c)** el ácido bromhídrico se agrega al estaño metálico; **(d)** el gas hidrógeno se burbujea a través de una disolución acuosa de cloruro de níquel(II); **(e)** el aluminio metálico se agrega a una disolución de sulfato de cobalto(II).

4.56 De acuerdo con la serie de actividad (Tabla 4.5), ¿cuál es el producto resultante (si lo hay) de cada una de las siguientes reacciones?

(a) $Mn(s) + NiCl_2(ac) \longrightarrow$

(b) $Cu(s) + Cr(CH_3COO)_3(ac) \longrightarrow$

(c) $Cr(s) + NiSO_4(ac) \longrightarrow$

(d) $Pt(s) + HBr(ac) \longrightarrow$

(e) $H_2(g) + CuCl_2(ac) \longrightarrow$

4.57 El cadmio metálico tiende a formar iones Cd^{2+}. Se hacen las siguientes observaciones: (i) cuando colocamos una cinta

de zinc metálico en $CdCl_2(ac)$, se deposita cadmio metálico en la cinta, (ii) cuando una cinta de cadmio metálico se coloca en $Ni(NO_3)_2(ac)$, se deposita níquel metálico en la cinta. **(a)** Escriba las ecuaciones iónicas netas para explicar cada una de las observaciones anteriores. **(b)** ¿Qué puede concluir acerca de la posición del cadmio en la serie de actividad? **(c)** ¿Qué experimentos tendría que realizar para localizar de manera más precisa la posición del cadmio en la serie de actividad?

4.58 **(a)** Utilice las siguientes reacciones para preparar una serie de actividad para los halógenos:

$$Br_2(ac) + 2\,NaI(ac) \longrightarrow 2\,NaBr(ac) + I_2(ac)$$
$$Cl_2(ac) + 2\,NaBr(ac) \longrightarrow 2\,NaCl(ac) + Br_2(ac)$$

(b) Relacione las posiciones de los halógenos en la tabla periódica con sus ubicaciones en esta serie de actividad. **(c)** Prediga si ocurre alguna reacción al mezclar los siguientes reactivos: $Cl_2(ac)$ y $KI(ac)$; $Br_2(ac)$ y $LiCl(ac)$.

Composición de las disoluciones: molaridad

4.59 **(a)** ¿La concentración de una disolución es una propiedad intensiva o extensiva? **(b)** ¿Cuál es la diferencia entre 0.5 mol de HCl y HCl 0.50 *M*?

4.60 **(a)** Suponga que prepara 500 mL de una disolución 0.10 *M* de alguna sal y después derrama un poco de esta disolución. ¿Qué sucede con la concentración de la disolución que queda en el recipiente? **(b)** Suponga que prepara 500 mL de una disolución acuosa 0.10 *M* de alguna sal y la deja asentarse al descubierto por un largo periodo, por lo que parte del agua se evapora. ¿Qué sucede con la concentración de la disolución que queda en el recipiente? **(c)** Cierto volumen de una disolución 0.50 *M* contiene 4.5 g de una sal. ¿Qué masa de la sal está presente en el mismo volumen de una disolución 2.50 *M*?

4.61 **(a)** Calcule la molaridad de una disolución que contiene 0.0250 mol de NH_4Cl en exactamente 500 mL de disolución. **(b)** ¿Cuántos moles de HNO_3 están presentes en 50.0 mL de una disolución de ácido nítrico 2.50 *M*? **(c)** ¿Cuántos mililitros de KOH 1.50 *M* son necesarios para proporcionar 0.275 mol de KOH?

4.62 **(a)** Calcule la molaridad de una disolución que se preparó al disolver 0.750 gramos de Na_2SO_4 en agua suficiente para formar exactamente 850 mL de disolución. **(b)** ¿Cuántos moles de $KMnO_4$ están presentes en 250 mL de una disolución 0.0475 *M*? **(c)** ¿Cuántos mililitros de disolución de HCl 11.6 *M* se necesitan para obtener 0.250 mol de HCl?

4.63 En promedio, una persona adulta de sexo masculino tiene un volumen total de sangre de 5.0 L. Si la concentración del ion sodio en este individuo promedio es 0.135 *M*, ¿cuál es la masa del ion sodio que circula en la sangre?

4.64 Una persona que sufre de hiponatremia tiene una concentración del ion sodio en la sangre de 0.118 *M* y un volumen total de sangre de 4.6 L. ¿Qué masa de cloruro de sodio se necesita agregar a la sangre para elevar la concentración del ion sodio hasta 0.138 *M*?, asuma que no hay cambio en el volumen de la sangre.

4.65 La concentración de alcohol (CH_3CH_2OH) en la sangre, o BAC (por sus siglas en inglés) se da en unidades de gramos de alcohol por cada 100 mL de sangre. La definición legal de intoxicación en muchos estados de la unión americana, es cuando la BAC es de 0.08 o mayor. ¿Cuál es la concentración de alcohol, en términos de molaridad, en la sangre, si la BAC es 0.08?

4.66 En promedio, una persona adulta de sexo masculino tiene un volumen total de sangre de 5.0 L. Después de beber unas cervezas, tiene una BAC de 0.10 (vea el ejercicio 4.65). ¿Qué masa de alcohol es la que circula en la sangre?

4.67 Calcule **(a)** el número de gramos de soluto en 0.250 L de KBr 0.175 *M*, **(b)** la concentración molar de una disolución que contiene 14.75 g de $Ca(NO_3)_2$ en 1.375 L, **(c)** el volumen en mililitros de Na_3PO_4 1.50 *M* que contiene 2.50 g de soluto.

4.68 **(a)** ¿Cuántos gramos de soluto están presentes en 50.0 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.488 *M*? **(b)** Si se disuelven 4.00 g de $(NH_4)_2SO_4$ en agua suficiente para formar una disolución de 400 mL, ¿cuál es la molaridad de la disolución? **(c)** ¿Cuántos mililitros de $CuSO_4$ 0.0250 *M* contiene 1.75 g de soluto?

4.69 **(a)** ¿Cuál de las siguientes sustancias contiene la concentración más elevada de ion potasio: KCl 0.20 *M*, K_2CrO_4 0.15 *M* o K_3PO_4 0.080 *M*? **(b)** ¿Cuál contendrá el mayor número de moles de ion potasio: 30.0 mL de K_2CrO_4 0.15 *M* o 25.0 mL de K_3PO_4 0.080 *M*?

4.70 En cada uno de los siguientes pares, indique cuál tiene la concentración más elevada de ion Cl^-. **(a)** una disolución de $CaCl_2$ 0.10 *M* o una de KCl 0.15 *M*, **(b)** 100 mL de una disolución de KCl 0.10 *M* o 400 mL de una disolución de LiCl 0.080 *M*, **(c)** una disolución de HCl 0.050 *M* o una de $CdCl_2$ 0.020 *M*.

4.71 Indique la concentración de cada ion o molécula presente en las siguientes disoluciones: **(a)** $NaNO_3$ 0.25 *M*, **(b)** $MgSO_4$ 1.3×10^{-2} *M*, **(c)** $C_6H_{12}O_6$ 0.0150 *M*, **(d)** una mezcla de 45.0 mL de NaCl 0.272 *M* y 65.0 mL de $(NH_4)_2CO_3$ 0.0247 *M*. Asuma que los volúmenes son aditivos.

4.72 Indique la concentración de cada ion presente en la disolución formada al mezclar **(a)** 42.0 mL de NaOH 0.170 *M* y 37.6 mL de NaOH 0.400 *M*, **(b)** 44.0 mL de Na_2SO_4 0.100 *M* y 25.0 mL de KCl 0.150 *M*, **(c)** 3.60 g de KCl en 75.0 mL de disolución de $CaCl_2$ 0.250 *M*. Asuma que los volúmenes son aditivos.

4.73 **(a)** Tiene en existencia una disolución de NH_3 14.8 *M*. ¿Cuántos mililitros de esta disolución debe diluir para preparar 1000.0 mL de NH_3 0.250 *M*? **(b)** Si toma una porción de 10.0 mL de la disolución en existencia y la diluye hasta un volumen total de 0.500 L, ¿cuál sería la concentración de la disolución final?

4.74 **(a)** ¿Cuántos milímetros de una disolución en existencia de HNO_3 10.0 *M* tendría que utilizar para preparar 0.450 L de HNO_3 0.500 *M*? **(b)** Si diluye 25.0 mL de la disolución en existencia hasta un volumen final de 0.500 L, ¿qué concentración tendrá la disolución diluida?

4.75 **(a)** Partiendo de sacarosa sólida, $C_{12}H_{22}O_{11}$, describa cómo preparar 250 mL de una disolución de sacarosa 0.250 *M*. **(b)** ¿Describa como prepararía 350.0 mL de $C_{12}H_{22}O_{11}$ 0.100 *M*, a partir de 3.00 L de $C_{12}H_{22}O_{11}$ 1.50 *M*.

4.76 **(a)** Cómo prepararía 175.0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.150 *M* a partir del soluto puro? **(b)** En un experimento se le pide que utilice 100 mL de una disolución de HNO_3 0.50 M. Todo lo que tiene disponible es un frasco de HNO_3 3.6 M. ¿Cómo prepararía la disolución deseada?

[4.77] El ácido acético puro, conocido como ácido acético glacial, es un líquido con una densidad de 1.049 g/mL a 25 °C. Calcule la molaridad de una disolución de ácido acético que se preparó disolviendo 20.00 mL de ácido acético glacial a 25 °C en agua suficiente para obtener 250.0 mL de disolución.

[4.78] El glicerol, $C_3H_8O_3$, es una sustancia ampliamente utilizada en la fabricación de cosméticos, alimentos, anticongelante y plásticos. El glicerol es un líquido soluble en agua con una densidad de 1.2656 g/L a 15 °C. Calcule la molaridad de una disolución de glicerol que se preparó disolviendo 50.000 mL de glicerol a 15 °C en agua suficiente para obtener 250.00 mL de disolución.

Estequiometría de disoluciones; titulaciones

4.79 ¿Qué masa de KCl se necesita para precipitar los iones plata a partir de 15.0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.200 *M*?

4.80 ¿Qué masa de NaOH se necesita para precipitar los iones Cd^{2+} a partir de 35.0 mL de una disolución de $Cd(NO_3)_2$ 0.500 *M*?

4.81 **(a)** ¿Qué volumen de disolución de $HClO_4$ 0.115 *M* se requiere para neutralizar 50.00 mL de NaOH 0.0875 *M*? **(b)** ¿Qué volumen de HCl 0.128 *M* se requiere para neutralizar 2.87 g de $Mg(OH)_2$? **(c)** Si se requieren 25.8 mL de $AgNO_3$ para precipitar todos los iones Cl^- en una muestra de 785 mg de KCl (que produce AgCl), ¿cuál es la molaridad de la disolución de $AgNO_3$? **(d)** Si se requieren 45.3 mL de una disolución de HCl 0.108 *M* para neutralizar una disolución de KOH, ¿cuántos gramos de KOH estarán presentes en la disolución?

4.82 **(a)** ¿Cuántos mililitros de HCl 0.120 *M* se necesitan para neutralizar completamente 50.0 mL de una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.101 *M*? **(b)** ¿Cuántos mililitros de H_2SO_4 son necesarios para neutralizar 0.200 g de NaOH? **(c)** Si se requieren 55.8 mL de una disolución de $BaCl_2$ para precipitar todo el ion sulfato en una muestra de 752 mg de Na_2SO_4, ¿cuál es la molaridad de la disolución? **(d)** Si se requieren 42.7 mL de una disolución de HCl 0.208 *M* para neutralizar una disolución de $Ca(OH)_2$, ¿cuántos gramos de $Ca(OH)_2$ contendrá la disolución?

4.83 Cierta cantidad de ácido sulfúrico se derrama sobre una mesa de laboratorio. Usted puede neutralizar el ácido espolvoreando un poco de bicarbonato de sodio sobre él, y absorber con un trapo la disolución resultante. El bicarbonato de sodio reacciona con el ácido sulfúrico de la siguiente manera:

$$2\,NaHCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + 2\,H_2O(l) + 2\,CO_2(g)$$

El bicarbonato de sodio se agrega hasta que cesa la efervescencia causada por la formación de $CO_2(g)$. Si se derramaron 27 mL de H_2SO_4 6.0 M, ¿cuál es la masa mínima de $NaHCO_3$ que debe agregarse a la disolución derramada para neutralizar el ácido?

4.84 El olor distintivo del vinagre se debe al ácido acético, CH_3COOH, el cual reacciona con hidróxido de sodio de la siguiente manera:

$$CH_3COOH(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow H_2O(l) + NaC_2H_3O_2(ac)$$

Si 3.45 mL de vinagre necesitan 42.5 mL de NaOH 0.115 *M* para alcanzar el punto de equivalencia en una titulación, ¿cuántos gramos de ácido acético hay en una muestra de 1.00 ct (un cuarto de galón) de dicho vinagre?

4.85 Una muestra de $Ca(OH)_2$ sólido se agita en agua a 30 °C hasta que la disolución contiene tanto $Ca(OH)_2$ disuelto como es posible. Se extrae una muestra de 100 mL de esta disolución y se titula con HBr 5.00×10^{-2} *M*. Se requieren 48.8 mL de una disolución ácida para la neutralización. ¿Cuál es la molaridad de la disolución de $Ca(OH)_2$? ¿Cuál es la solubilidad de $Ca(OH)_2$ en agua, a 30 °C, en gramos de $Ca(OH)_2$ por 100 mL de disolución?

4.86 En un laboratorio, se disuelven 6.82 g de $Sr(NO_3)_2$ en agua suficiente para formar 0.500 L de disolución. Se extrae una muestra de 0.100 L de la disolución y se titula con una disolución de Na_2CrO_4 0.0245 *M*. ¿Qué volumen de la disolución de Na_2CrO_4 se requiere para precipitar todos los iones $Sr^{2+}(ac)$ como $SrCrO_4$?

4.87 Una disolución de 100.0 mL de KOH 0.200 *M* se mezcla con una disolución de 200.0 mL de $NiSO_4$ 0.150 *M*. **(a)** Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que ocurre. **(b)** ¿Cuál es el precipitado que forma? **(c)** ¿Cuál es el reactivo limitante? **(d)** ¿Cuántos gramos se forman de este precipitado? **(e)** ¿Cuál es la concentración de cada ion que permanece en la disolución?

4.88 Una disolución se prepara mezclando 12.0 g de NaOH y 75.0 mL de HNO_3 0.200 *M*. **(a)** Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre entre los solutos. **(b)** Calcule la concentración de cada ion que permanece en la disolución. **(c)** La disolución resultante, ¿es ácida o básica?

[4.89] Una muestra de 0.5895 g de hidróxido de magnesio impuro se disuelve en 100.0 mL de una disolución de HCl 0.2050 *M*. Entonces el ácido en exceso necesita 19.85 mL de NaOH 0.1020 *M* para neutralizarse. Calcule el porcentaje en masa de hidróxido de magnesio de la muestra, asuma que es la única sustancia que reacciona con la disolución de HCl.

[4.90] Una muestra de 1.248 g de piedra caliza se pulveriza y luego se trata con 30.00 mL de una disolución de HCl 1.035 *M*. El ácido en exceso requiere 11.56 mL de NaOH 1.010 *M* para llegar a la neutralización. Calcule el porcentaje en masa del carbonato de calcio en la piedra, asuma que ésta es la única sustancia que reacciona con la disolución de HCl.

EJERCICIOS ADICIONALES

4.91 Explique por qué un experimento de titulación es una buena manera de medir la concentración desconocida de un compuesto en una disolución.

4.92 La siguiente fotografía muestra la reacción entre una disolución de $Cd(NO_3)_2$ y una de Na_2S. ¿Cuál es la identidad del precipitado? ¿Cuáles son los iones que permanecen en la disolución? Escriba la ecuación iónica neta para la reacción.

4.93 Suponga que tiene una disolución que podría contener uno o todos los siguientes cationes: Ni^{2+}, Ag^{+}, Sr^{2+} y Mn^{2+}. La adición de una disolución de HCl provoca la formación de un precipitado. Después de filtrar el precipitado, se agrega una disolución de H_2SO_4 a la disolución resultante y se forma otro precipitado. Éste se filtra, y se agrega una disolución de NaOH a la disolución resultante. No se observa precipitación alguna. ¿Cuáles iones están presentes en cada uno de los precipitados? ¿Cuál de los cuatro iones listados arriba debe estar ausente de la disolución original?

4.94 Suponga que decide investigar algunas de las reglas de solubilidad para iones que no están listados en la tabla 4.1, el ion cromato ($C_2O_4^{2-}$) y el ion oxalato ($C_2O_4^{2-}$). Para esto, cuenta con las disoluciones (A, B, C, D) 0.01 *M* de cuatro sales solubles en agua:

Disolución	Soluto	Color de la disolución
A	Na_2CrO_4	Amarilla
B	$(NH_4)_2C_2O_4$	Incolora
C	$AgNO_3$	Incolora
D	$CaCl_2$	Incolora

Cuando estas disoluciones se mezclan, se hacen las siguientes observaciones:

Núm. de experim.	Disolución mezclada	Resultado
1	A + B	No hay precipitado, disolución amarilla
2	A + C	Forma un precipitado rojo
3	A + D	No hay precipitado, disolución amarilla
4	B + C	Forma un precipitado blanco
5	B + D	Forma un precipitado blanco
6	C + D	Forma un precipitado blanco

(a) Escriba una ecuación iónica neta para la reacción que ocurre en cada uno de los experimentos. **(b)** Identifique el precipitado formado, si lo hay, en cada uno de los experimentos. **(c)** Basado en estas observaciones limitadas, ¿cuál ion tiende a formar las sales más solubles, cromatos u oxalatos?

4.95 Con frecuencia los antiácidos se utilizan para aliviar el dolor y ayudar en el tratamiento de las úlceras estomacales. Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas para las reacciones entre el HCl(ac) en el estómago y cada una de las sustancias empleadas en distintos antiácidos que se mencionan a continuación: **(a)** $Al(OH)_3(s)$, **(b)** $Mg(OH)_2(s)$, **(c)** $MgCO_3(s)$, **(d)** $NaAl(CO_3)(OH)_2(s)$, **(e)** $CaCO_3(s)$.

[4.96] Las sales del ion sulfito, SO_3^{2-}, reaccionan con ácidos de manera similar a los carbonatos. **(a)** Prediga la fórmula química, y el nombre del ácido débil que se forma cuando el ion sulfito reacciona con ácidos. **(b)** El ácido formado en el inciso (a) se descompone para formar agua y un gas. Prediga la fórmula molecular, y el nombre del gas que se forma. **(c)** Utilice un libro de consulta como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* para confirmar que la sustancia en el inciso (b) es un gas bajo condiciones de temperatura ambiente normales. **(d)** Escriba la las ecuaciones iónicas netas balanceadas para la reacción de $HCl(ac)$ con (i) $Na_2SO_3(ac)$, (ii) $Ag_2SO_3(s)$, (iii) $KHSO_3(s)$ y (iv) $ZnSO_3(ac)$.

[4.97] La producción comercial de ácido nítrico involucra las reacciones químicas siguientes:

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g)$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$$
$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(ac) + NO(g)$$

(a) ¿Cuáles de estas reacciones son reacciones redox? **(b)** En cada reacción redox identifique el elemento que se oxida y el que se reduce.

4.98 Utilice la tabla 4.5 para predecir cuál de los siguientes iones se puede reducir a su forma metálica al reaccionar con zinc: **(a)** $Na^{+}(ac)$, **(b)** $Pb^{2+}(ac)$, **(c)** $Mg^{2+}(ac)$, **(d)** $Fe^{2+}(ac)$, **(e)** $Cu^{2+}(ac)$, **(f)** $Al^{3+}(ac)$. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para cada reacción que ocurre.

[4.99] El lantano metálico forma cationes con carga 3^{+}. Considere las siguientes observaciones respecto a la química del lantano: cuando el lantano metálico se expone al aire, se forma un sólido blanco (compuesto A) que contiene lantano y algún otro elemento. Cuando el lantano metálico se agrega al agua, se pueden observar burbujas de gas, con la formación de un sólido blanco diferente (compuesto B). Tanto A como B se disuelven en ácido clorhídrico para formar una disolución transparente. Cuando cualquiera de estas sustancias se evapora, queda un sólido blanco (compuesto C). Si el compuesto C se disuelve en agua y se le agrega ácido sulfúrico, se forma un precipitado blanco (compuesto D). **(a)** Proponga identidades para las sustancias A, B, C y D. **(b)** Escriba las ecuaciones iónicas netas para todas las reacciones descritas **(c)** Basado en las observaciones anteriores, que puede decir con respecto a la posición del lantano en la serie de actividad (Tabla 4.5)?

4.100 Se mezcla una muestra de 35.0 mL de KBr 1.00 *M* y una muestra de 60.0 mL de KBr 0.600 *M*. Luego la disolución se calienta para evaporar agua hasta que el volumen total sea de 50.0 mL. ¿Cuál es la molaridad del KBr en la disolución final?

4.101 Mediante el uso de modernas técnicas analíticas, es posible detectar los iones de sodio en concentraciones tan bajas como 50 pg/mL. ¿Cuál es el límite de detección expresado en **(a)** molaridad de Na^+, **(b)** iones Na^+ por centímetro cúbico.

4.102 El agua dura contiene iones Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{2+}, los cuales interfieren con la acción del jabón y dejan una capa insoluble en los recipientes y tuberías cuando se calientan. Los ablandadores de agua remplazan estos iones con Na^+. Si 1500 L de agua dura contiene Ca^{2+} 0.020 *M* y Mg^{2+} 0.0040 *M*, ¿cuántos moles de Na^+ se requieren para remplazar estos iones?

4.103 El ácido tartárico, $H_2C_4H_4O_6$, tiene dos hidrógenos ácidos. Con frecuencia el ácido está presente en vinos y precipita de la disolución durante el proceso de añejamiento del vino. Una disolución que contiene una concentración desconocida del ácido se titula con NaOH. Se requieren 24.65 mL de una disolución de NaOH 0.2500 *M* para titular ambos protones ácidos en 50.00 mL de la disolución de ácido tartárico. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de neutralización, y calcule la molaridad de la disolución de ácido tartárico.

4.104 La concentración de peróxido de hidrógeno en una disolución se determina mediante la titulación de una muestra de 10.0 mL de la disolución con ion permanganato.

$$2\,MnO_4^-(ac) + 5\,H_2O_2(ac) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(ac) + 5\,O_2(g) + 8\,H_2O(l)$$

Se requieren 14.8 mL de disolución de MnO_4^- 0.134 *M* para alcanzar el punto de equivalencia, ¿cuál es la molaridad de la disolución de peróxido de hidrógeno?

[4.105] Una muestra sólida de $Zn(OH)_2$ se agrega a 0.350 L de HBr 0.500 *M* acuoso. La disolución que permanece aún es ácida. Después se titula con una disolución de NaOH 0.500 *M*, y se requieren 88.5 mL de la disolución de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia. ¿Qué masa de $Zn(OH)_2$ se agregó a la disolución de HBr?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

4.106 **(a)** En una titulación, se requieren 15.0 mL de hidróxido de sodio 0.1008 *M* para neutralizar una muestra de 0.2053 g de un ácido orgánico. ¿Cuál es la masa molar del ácido si es monoprótico? **(b)** Un análisis elemental del ácido indica que está formado por 5.89% de H, 70.6% de C y 23.5% de O en masa. ¿Cuál es su fórmula molecular?

4.107 Una muestra de 3.455 g de una mezcla se analizó para determinar el ion bario. Para ello, se agregó ácido sulfúrico en exceso a una disolución acuosa de la muestra. La reacción resultante produjo un precipitado de sulfato de bario, el cual fue colectado por filtración, lavado, secado y pesado. Si se obtuvieron 0.2815 g de sulfato de bario, ¿cuál fue el porcentaje en masa de bario en la muestra?

[4.108] Un camión tanque que transportaba 5.0×10^3 kg de disolución de ácido sulfúrico concentrado se vuelca y derrama la carga. Si el ácido sulfúrico es H_2SO_4 al 95.0% en masa y tiene una densidad de 1.84 g/mL, ¿cuántos kilogramos de carbonato de sodio se deben agregar para neutralizar el ácido?

4.109 Una muestra de 5.53 g de $Mg(OH)_2$ se agrega a 25.0 mL de HNO_3 0.200 *M*. **(a)** Escriba la ecuación química para la reacción que ocurre. **(b)** ¿Cuál es el reactivo limitante en la reacción? **(c)** ¿Cuántos moles de $Mg(OH)_2$, HNO_3 y $Mg(NO_3)$ están presentes después de que termina la reacción?

4.110 Una muestra de 1.50 g de nitrato de plomo(II) se mezcla con 125 mL de una disolución de sulfato de sodio 0.100 *M*. **(a)** ¿Escriba la ecuación química para la reacción que ocurre? **(b)** ¿Cuál es el reactivo limitante en la reacción? **(c)** ¿Cuáles son las concentraciones de todos los iones que permanecen en la disolución después de que termina la reacción?

4.111 Una mezcla contiene 76.5% de NaCl, 6.5% $MgCl_2$ y 17.0% de Na_2SO_4 en masa. ¿Cuál es la molaridad de los iones Cl^- en una disolución formada al disolver 7.50 g de la mezcla en agua suficiente para formar 500.0 mL de la disolución?

[4.112] La concentración promedio del ion bromuro en agua de mar es de 65 mg de ion bromuro por kg de agua de mar. ¿Cuál es la molaridad del ion bromuro, si la densidad del agua de mar es de 1.025 g/mL?

[4.113] Se determinó el porcentaje en masa del ion cloruro en una muestra de 25.00 mL de agua de mar se determinó titulando la muestra con nitrato de plata, y se precipitó el cloruro de plata. Se requirieron 42.58 mL de la disolución de nitrato de plata 0.2997 *M* para alcanzar el punto de equivalencia en la titulación. ¿Cuál es el porcentaje en masa del ion cloruro en el agua de mar, si su densidad es de 1.025 g/mL?

4.114 El arsénico en una muestra de 1.22 g de un plaguicida se convirtió en AsO_4^{3-} mediante un tratamiento químico específico. Luego se tituló con Ag^+ para formar Ag_3AsO_4 como precipitado. **(a)** ¿Cuál es el estado de oxidación del As en AsO_4^{3-}? **(b)** Escriba el nombre de Ag_3AsO_4 por analogía con el compuesto correspondiente que contiene fósforo en lugar de arsénico. **(c)** Si se necesitaron 25.0 mL de Ag^+ 0.102 *M* para lograr el punto de equivalencia en esta titulación, ¿cuál es el porcentaje en masa del arsénico en el plaguicida?

[4.115] El estándar más reciente en Estados Unidos para los iones arsenato en el agua potable, ordenado por el Safe Drinking Water Act, requería que a partir de enero del 2006, todos los suministros de agua públicos contuvieran no más de 10 partes por billón (ppb) de arsénico. Si el arsénico está presente como ion arsenato, AsO_4^{3-}, ¿cuál es la masa del arsenato de sodio que estaría presente en una muestra de 1.00 L de agua potable que cumple justo con el estándar?

[4.116] El estándar de seguridad para el agua potable relativo al arsénico (por lo general lo podemos encontrar como ion arsenato, vea el ejercicio 4.115) es de 50 partes por billón (ppb), en la mayoría de los países en vías de desarrollo.

(a) ¿Cuántos gramos de ion arsenato de sodio hay en 55 galones de agua potable, si la concentración de ion arsenato es de 50 ppb? (b) En 1993, se descubrió una importante contaminación natural del agua potable con arsénico, a lo largo de todo Bangladesh. Aproximadamente 12 millones de personas en Bangladesh aún beben agua de pozos que contienen concentraciones de arsénico más altas que el estándar. Recientemente, un profesor de química de la Universidad George Mason fue galardonado con el premio Grainger Challenge Prize for Sustainability con un millón de dólares por el desarrollo de un sistema sencillo y barato para filtrar el arsénico que se encuentra de manera natural en el agua potable. El sistema utiliza cubetas de arena, hierro fundido, carbono activado y pequeños trozos de madera para atrapar los minerales que contienen arsénico. Si asume que la eficiencia de dicho sistema es del 90% (lo que significa que el 90% del arsénico que entra es retenido en la cubeta y el 10% pasa a través de ella), ¿cuántas veces debiera pasar el agua a través del sistema si contiene 500 ppb de arsénico para cumplir con el estándar de 50 ppb?

[4.117] Las reglamentaciones federales establecieron un límite superior de 50 partes por millón (ppm) de NH_3 en el aire de un entorno de trabajo [esto es, 50 moléculas de $NH_3(g)$ por cada millón de moléculas en el aire]. Se extrajo el aire de una planta de manufactura y se le hizo pasar por una disolución que contenía 1.00×10^2 mL de HCl 0.0105 *M*. El NH_3 reacciona con HCl de la siguiente manera:

$$NH_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NH_4Cl(ac)$$

Después de extraer aire a través de la disolución de ácido durante 10.0 min a razón de 10.0 L/min, el ácido fue titulado. El ácido restante requirió 13.1 mL de NaOH 0.0588 *M* para alcanzar el punto de equivalencia. (a) ¿Cuántos gramos de NH_3 se introdujeron en la disolución ácida? (b) ¿Cuántas partes por millón de NH_3 había en el aire? (la densidad del aire es de 1.20 g/L y la masa molar promedio es de 29.0 g/mol bajo las condiciones del experimento). (c) ¿Cumple el fabricante con los reglamentos?

CAPÍTULO 5

TERMOQUÍMICA

FLORES SILVESTRES. Las plantas utilizan la energía solar para efectuar la fotosíntesis de carbohidratos, los cuales proporcionan la energía necesaria para el crecimiento de las plantas. Entre las moléculas que producen las plantas se encuentran el O_2 y el etileno, C_2H_4.

A CONTINUACIÓN . . .

5.1 La naturaleza de la energía
Comenzaremos considerando la naturaleza de la *energía* y las formas que adopta, en especial la *energía cinética* y la *energía potencial*. También explicaremos las unidades utilizadas para medir la energía, y el hecho de que ésta puede emplearse para realizar un *trabajo* o para transferir *calor*. Para estudiar los cambios de energía, nos enfocamos en una parte específica del universo, a la que llamamos *sistema*; a todo lo demás se le llama *entorno*.

5.2 La primera ley de la termodinámica
Después analizaremos la *primera ley de la termodinámica*: la energía no se crea ni se destruye, sino que se transforma de una forma a otra, o se transfiere entre sistemas y entornos. La energía que posee un sistema se conoce como *energía interna*. La energía interna, E, es una *función de estado*, una cantidad cuyo valor depende sólo del estado o condición de un sistema en el momento, y no de cómo llegó el sistema a ese estado.

5.3 Entalpía
Luego veremos una función de estado llamada *entalpía*, H, que se relaciona con la energía. Esta función es útil porque el cambio en la entalpía, ΔH, mide la cantidad de energía calorífica ganada o perdida por un sistema, durante un proceso que ocurre bajo condiciones de presión constante.

5.4 Entalpías de reacción
Aquí veremos que el cambio de entalpía asociado con una reacción química (ΔH_{rxn}) está dado por las entalpías de los productos menos las entalpías de los reactivos. Esta cantidad es directamente proporcional a la cantidad de reactivo consumido en el proceso.

5.5 Calorimetría
Después analizaremos la *calorimetría*, que es una técnica experimental que utilizamos para medir los cambios de calor en los procesos químicos.

5.6 Ley de Hess
En esta sección observaremos que el cambio de entalpía de una reacción puede calcularse utilizando los cambios de entalpía adecuados de otras reacciones. Para hacerlo, aplicaremos la *ley de Hess*, la cual utiliza el hecho de que la entalpía, como la energía, es una función de estado.

5.7 Entalpías de formación
Luego explicaremos cómo establecer valores estándar para los cambios de entalpía en las reacciones químicas, y cómo utilizarlos para calcular los cambios de entalpía de las reacciones (ΔH_{rxn}).

5.8 Alimentos y combustibles
Por último, examinaremos los alimentos y combustibles como fuentes de energía, y explicaremos algunas cuestiones sociales y de salud relacionadas.

LA SOCIEDAD MODERNA DEPENDE DE LA ENERGÍA para su existencia. La energía se utiliza para que funcione nuestra maquinaria y electrodomésticos, para impulsar nuestros vehículos de transporte, y para calentarnos durante el invierno y para refrescarnos durante el verano. Sin embargo, no sólo la sociedad moderna depende de la energía;

ésta es necesaria para cualquier forma de vida. Las plantas, como las que vemos en fotografía de la entrada del capítulo, utilizan la energía solar para realizar la fotosíntesis, lo que permite que crezcan. A su vez, las plantas proporcionan alimento, del que los humanos obtienen la energía que necesitan para moverse, para mantener la temperatura corporal y para que se lleven a cabo las funciones corporales. Entonces, ¿qué es exactamente la energía, y qué principios están involucrados en sus diversas transformaciones y transacciones, como las del Sol con las plantas y animales?

En este capítulo comenzamos a explorar la energía y sus cambios. En parte nos motiva el hecho de que los cambios de energía invariablemente acompañan a las reacciones químicas. De hecho, algunas veces utilizamos una reacción química específicamente para obtener energía, como cuando hacen combustión los combustibles. Por lo tanto, la energía es, por mucho, un tema químico. Casi toda la energía de la que dependemos se deriva de reacciones químicas, ya sea de las reacciones que se asocian con la

combustión de combustibles, la descarga de una batería o el metabolismo de nuestros alimentos. Si queremos entender de manera apropiada la química, también debemos comprender los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas.

El estudio de la energía y sus transformaciones se conoce como **termodinámica** (del griego *thérme-*, "calor" y *dy'namis*, "dinámico"; fuerza que produce movimiento). En este capítulo examinaremos un aspecto de la termodinámica que involucra las relaciones entre las reacciones químicas y los cambios de energía que involucran calor. Esta parte de la termodinámica, se conoce como **termoquímica**. En el capítulo 19 explicaremos otros aspectos de la termodinámica.

(a)

(b)

▲ **Figura 5.1 Trabajo y calor.** La energía puede utilizarse para realizar dos tipos de tareas básicas: (a) El trabajo es la energía utilizada para hacer que un objeto con masa se mueva. (b) El calor es la energía que se utiliza para ocasionar que la temperatura de un objeto se incremente.

5.1 LA NATURALEZA DE LA ENERGÍA

Aunque la idea de energía nos es familiar, resulta un poco difícil manejar el concepto de forma precisa. La **energía** comúnmente se define como *la capacidad de realizar un trabajo o de transferir calor*. Esta definición requiere que comprendamos los conceptos de trabajo y calor. Podemos pensar en el **trabajo** como *la energía utilizada para ocasionar que un objeto con masa se mueva en sentido contrario a una fuerza*, y en el **calor** como *la energía utilizada para ocasionar que la temperatura de un objeto aumente* (Figura 5.1 ◀). Consideraremos cada uno de estos conceptos con más detalle, para darles más sentido. Comencemos analizando las formas en que la materia puede poseer energía, y cómo esa energía puede transferirse de una parte de materia hacia otra.

Energía cinética y energía potencial

Los objetos, ya sean pelotas de tenis o moléculas, pueden poseer **energía cinética**, la energía de *movimiento*. La magnitud de la energía cinética, E_c, de un objeto depende de su masa, m, y su velocidad, v:

$$Ec = \frac{1}{2} mv^2 \qquad [5.1]$$

La ecuación 5.1 muestra que la energía cinética se incrementa cuando la velocidad de un objeto se incrementa. Por ejemplo, un automóvil que se mueve a 55 millas por hora (mph) tiene mayor energía cinética que cuando lo hace a 40 mph. Para una velocidad dada, la energía cinética aumenta cuando la masa aumenta. Entonces, un automóvil deportivo grande que viaja a 55 mph tiene mayor energía cinética que un sedan pequeño que viaja a la misma velocidad, debido a que el automóvil deportivo tiene una masa más grande que el sedán. Los átomos y moléculas tienen masa y están en movimiento, por lo tanto, poseen energía cinética.

Los demás tipos de energía, por ejemplo la energía almacenada en los enlaces químicos, la energía de atracción entre los imanes, de los polos norte y sur, son de energía potencial. Un objeto puede tener **energía potencial** en virtud de su *posición* con respecto a otros objetos. La energía potencial se hace evidente cuando se ejerce una fuerza sobre un objeto. Una **fuerza** es cualquier tipo de atracción o repulsión ejercida sobre un objeto. La fuerza más conocida es la de atracción de la gravedad. Piense en una ciclista situada en la cima de una colina, como muestra la figura 5.2 ▼. La gravedad actúa sobre ella y sobre su bicicleta, ejerciendo una fuerza dirigida hacia el centro de la Tierra. En la cima de la colina, la ciclista y su bicicleta poseen cierta energía potencial, en virtud de su elevación. La energía potencial, E_p, está

(a) (b)

▶ **Figura 5.2 Energía potencial y energía cinética.** (a) La bicicleta en la cima de la colina tiene una energía potencial elevada relativa a la base de la colina. (b) Cuando la bicicleta comienza a bajar por la colina, la energía potencial se convierte en energía cinética.

dada por la ecuación $E_p = mgh$, donde m es la masa del objeto en cuestión (en este caso la ciclista y su bicicleta), h es la altura del objeto con respecto a alguna altura de referencia y g es la constante gravitacional, 9.8 m/s^2. Una vez en movimiento, sin esfuerzo alguno de su parte, la ciclista ganará velocidad conforme la bicicleta ruede colina abajo. Su energía potencial disminuye conforme se mueve hacia abajo, pero la energía no simplemente desaparece, sino que se convierte en otras formas, principalmente en energía cinética, la energía de movimiento. Este ejemplo ilustra que las formas de energía son interconvertibles.

La gravedad es una fuerza importante para objetos grandes, como el ciclista y la Tierra. Sin embargo, la química se ocupa principalmente de objetos extremadamente pequeños: átomos y moléculas. Las fuerzas gravitacionales desempeñan un papel insignificante en la forma que interactúan esos objetos microscópicos entre sí. Las fuerzas que surgen de las cargas eléctricas son más importantes cuando se trata con átomos y moléculas.

Una de las formas más importantes de la energía potencial en química es la *energía potencial electrostática*, la cual surge de las interacciones entre partículas cargadas. La energía potencial electrostática, E_{el}, es proporcional a las cargas eléctricas de los dos objetos que interactúan, Q_1 y Q_2, y es inversamente proporcional a la distancia que los separa:

$$E_{el} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d} \qquad [5.2]$$

Aquí, κ simplemente es una constante de proporcionalidad, 8.99×10^9 J-m/C^2. [C es el coulomb, una unidad de carga eléctrica ∞ (Sección 2.2), y J es el joule, una unidad de energía que pronto explicaremos]. Cuando tratamos con objetos en el nivel molecular, las cargas eléctricas Q_1 y Q_2 por lo general son del orden de la magnitud de la carga del electrón (1.60×10^{-19} C). Cuando Q_1 y Q_2 tienen el mismo signo (por ejemplo, ambas son positivas), las dos cargas se repelen entre sí, y se separan una de otra; E_{el} es positiva. Cuando tienen signos opuestos, se atraen entre sí, y se atraen una a otra; E_{el} es negativa. Entre menos energía tenga un sistema, será más estable. Entonces, entre más cargas opuestas interactúen con más fuerza, el sistema será más estable.

Uno de nuestros objetivos en química es relacionar los cambios de energía que vemos en nuestro mundo macroscópico con la energía cinética o potencial de las sustancias en el nivel atómico o molecular. Muchas sustancias, por ejemplo los combustibles, liberan energía cuando reaccionan. La *energía química* de estas sustancias se debe a la energía potencial almacenada en los arreglos de sus átomos. De igual manera, veremos que la energía que posee una sustancia debida a su temperatura (su *energía térmica*) está asociada con la energía cinética de las moléculas en la sustancia.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los términos para la energía que posee un objeto **(a)** debido a su movimiento, **(b)** debido a su posición? ¿Qué términos se utilizan para describir los cambios de energía asociados con **(c)** los cambios de temperatura, **(d)** con el movimiento de un objeto contra una fuerza?

Unidades de energía

La unidad SI para la energía es el **joule**, en honor al científico británico James Joule (1818-1889), quien investigó el trabajo y el calor: 1 J = 1 kg-m^2/s^2. Una masa de 2 kg que se mueve a una velocidad de 1 m/s posee una energía cinética de 1 J:

$$E_k = \tfrac{1}{2}mv^2 = \tfrac{1}{2}(2\text{ kg})(1\text{ m/s})^2 = 1\text{ kg-m}^2/\text{s}^2 = 1\text{ J}$$

Un joule no es una cantidad grande de energía, y frecuentemente utilizaremos *kilojoules* (kJ) cuando expliquemos las energías asociadas con las reacciones químicas.

De manera tradicional, los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas, se expresan en calorías, una unidad que no pertenece al SI, pero que aún se utiliza ampliamente en química, biología y bioquímica. Una **caloría** (cal) se definió originalmente como la cantidad de energía requerida para elevar la

temperatura de 1 g de agua de 14.5 a 15.5 °C. Actualmente la caloría se define en términos del joule:

$$1\ \text{cal} = 4.184\ \text{J (exactamente)}$$

Una unidad de energía relacionada que se utiliza en nutrición es la *Caloría* nutricional (observe que esta unidad se escribe con la primera letra en mayúscula): 1 Cal = 1000 cal = 1 kcal.

Sistemas y entornos

Cuando analizamos los cambios de energía, necesitamos enfocar nuestra atención en una parte limitada del universo y bien definida, para dar seguimiento a los cambios de energía que ocurren. La parte que elegimos estudiar se conoce como **sistema**; todo lo demás se conoce como **entorno**. Cuando estudiamos el cambio de energía que acompaña a una reacción química en el laboratorio, los reactivos y productos constituyen el sistema. El recipiente y todo lo demás se considera el entorno.

Los sistemas pueden ser abiertos, cerrados o aislados. Un *sistema abierto* es aquél en el que la materia y la energía pueden intercambiarse con su entorno. Una olla con agua hirviendo en una estufa, sin su tapa, es un sistema abierto: el calor entra al sistema a través de la estufa, y el agua se libera del sistema hacia su entorno en forma de vapor.

Los sistemas que más fácilmente podemos estudiar en termoquímica son los *sistemas cerrados*. Un sistema cerrado puede intercambiar energía, pero no materia, con su entorno. Por ejemplo, considere una mezcla de gas hidrógeno, H_2, y gas oxígeno, O_2, en un cilindro, como muestra la figura 5.3 ◀. En este caso, el sistema lo forman el hidrógeno y el oxígeno; el cilindro, el pistón y todo lo demás aparte de ellos (incluso nosotros) forman el entorno. Si el hidrógeno y el oxígeno reaccionan para formar agua, se libera energía:

▲ **Figura 5.3 Un sistema cerrado y su entorno.** En un cilindro con un pistón móvil, se confinan hidrógeno y oxígeno gaseosos. Si sólo nos interesan las propiedades de los gases, éstos son el sistema y el cilindro y el pistón forman parte del entorno. Debido a que el sistema puede intercambiar energía (en forma de calor y trabajo), pero no materia con el entorno, se trata de un sistema cerrado.

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) + \text{energía}$$

Aunque la forma química de los átomos de hidrógeno y oxígeno en el sistema es modificada por esta reacción, el sistema no ha perdido o ganado masa; no experimenta cambio alguno de materia con su entorno. Sin embargo, puede intercambiar energía con su entorno en forma de *trabajo* y *calor*.

Un *sistema aislado* es aquél en el que no hay intercambio de energía ni de materia con el entorno. Un termo aislado que contiene café caliente, es parecido a un sistema aislado. Sin embargo, sabemos que en algún momento el café se enfriará, por lo que no es uno perfectamente aislado.

PIÉNSELO UN POCO

Un ser humano, ¿es un sistema aislado, cerrado o abierto? Explique su respuesta.

Transferencia de energía: trabajo y calor

La figura 5.1 ilustra las dos formas en que experimentamos cambios de energía en nuestra vida diaria; esto es, en forma de trabajo o calor. En dicha figura, en el inciso (a), la energía se transfiere de la raqueta de tenis hacia la pelota, cambiando la dirección y velocidad del movimiento de la pelota. En el inciso (b), la energía se transfiere en forma de calor. De hecho, la energía se transfiere entre los sistemas y los entornos de dos formas generales, trabajo o calor.

La energía utilizada para hacer que un objeto se mueva contra una fuerza se conoce como *trabajo*. Así, podemos definir el trabajo, w, como la energía transferida cuando una fuerza mueve a un objeto. La magnitud de este trabajo es igual al producto de la fuerza, F, y la distancia, d, a la que el objeto se mueve:

$$w = F \times d \qquad [5.3]$$

Por ejemplo, realizamos un trabajo cuando levantamos un objeto en contra de la fuerza de gravedad, o cuando hacemos que dos cargas parecidas se acerquen. Si definimos al objeto como el sistema, entonces nosotros (como parte del entorno) realizamos un trabajo sobre ese sistema, y le transferimos energía.

La otra forma en que se transfiere la energía es como calor. El *calor* es la energía transferida de un objeto más caliente hacia uno más frío. Si planteamos esta idea de una forma un poco más abstracta, pero igualmente útil, el calor es la energía trasferida entre un sistema y su entorno debido a la diferencia entre sus temperaturas. Una reacción de combustión, como la que ilustra la figura 5.1(b), en la que se quema el gas natural, libera la energía química almacenada en las moléculas del combustible. ∞ (Sección 3.2) Si definimos a las sustancias involucradas en la reacción como el sistema, y a todo lo demás como el entorno, vemos que la energía liberada ocasiona que la temperatura del sistema aumente. La energía en forma de calor entonces se transfiere del sistema más caliente, hacia el entorno más frío.

EJERCICIO RESUELTO 5.1 | Descripción y cálculo de cambios de energía

Un jugador de bolos levanta una bola de boliche de 5.4 kg (12 lb) desde el nivel del suelo hasta una altura de 1.6 m (5.2 pies), y después la lanza nuevamente al suelo. **(a)** ¿Qué sucede con la energía potencial de la bola cuando es levantada del suelo? **(b)** ¿Qué cantidad de trabajo, en J, se utiliza para levantar la bola? **(c)** Después de que se lanza la bola, gana energía cinética. Si suponemos que todo el trabajo realizado en el inciso (b) se convierte en energía cinética al momento en que la bola toca el suelo, ¿cuál es la velocidad de la bola exactamente en el instante anterior de que ésta tocó el suelo? (*Nota:* la fuerza debida a la gravedad es $F = m \times g$, donde m es la masa del objeto y g es la constante gravitacional; $g = 9.8\ \text{m/s}^2$.)

SOLUCIÓN

Análisis: Necesitamos relacionar la energía potencial de la bola de boliche con su posición con respecto al suelo. Después debemos establecer la relación entre el trabajo y el cambio en la energía potencial de la bola. Por último, tenemos que conectar el cambio de energía potencial cuando la bola se lanza, con la energía cinética que alcanza.

Estrategia: Podemos calcular el trabajo realizado al levantar la bola, mediante la ecuación 5.3: $w = F \times d$. La energía cinética de la bola al momento del impacto es igual a su energía potencial inicial. Para calcular la velocidad, v, al momento de impacto, utilizamos la energía cinética y la ecuación 5.1.

Resolución:

(a) Debido a que la bola de boliche se ha levantado a una altura superior del suelo, su energía potencial se incrementa.

(b) La bola tiene una masa de 5.4 kg, y se levanta a una distancia de 1.6 m. Para calcular el trabajo realizado para levantar la bola, utilizamos tanto la ecuación 5.3, como $F = m \times g$ para la fuerza que se debe a la gravedad:

$$w = F \times d = m \times g \times d = (5.4\ \text{kg})(9.8\ \text{m/s}^2)(1.6\ \text{m}) = 85\ \text{kg-m}^2/\text{s}^2 = 85\ \text{J}$$

Entonces, el jugador de bolos realizó un trabajo de 85 J para levantar la bola a una altura de 1.6 m.

(c) Cuando la bola se lanza, su energía potencial se convierte en energía cinética. Exactamente en el instante anterior a que la bola toque el suelo, suponemos que la energía cinética es igual al trabajo realizado en el inciso (b), 85 J:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = 85\ \text{J} = 85\ \text{kg-m}^2/\text{s}^2$$

Ahora podemos resolver esta ecuación para v:

$$v^2 = \left(\frac{2E_k}{m}\right) = \left(\frac{2(85\ \text{kg-m}^2/\text{s}^2)}{5.4\ \text{kg}}\right) = 31.5\ \text{m}^2/\text{s}^2$$

$$v = \sqrt{31.5\ \text{m}^2/\text{s}^2} = 5.6\ \text{m/s}$$

Comprobación: Debe realizarse el trabajo del inciso (b) para incrementar la energía potencial de la bola, lo cual coincide con nuestra experiencia. Las unidades son adecuadas en los incisos (b) y (c). El trabajo está en unidades de J, y la velocidad en unidades de m/s. En el inciso (c) tenemos un dígito adicional en el cálculo intermedio que involucra a la raíz cuadrada, pero reportamos el valor final sólo con dos cifras significativas, lo cual es adecuado.

Comentario: Una velocidad de 1 m/s es aproximadamente 2 mph, por lo que la bola de boliche tiene una velocidad mayor que 10 mph cuando impacta.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la energía cinética, en J, **(a)** de un átomo de Ar que se mueve con una velocidad de 650 m/s, **(b)** de un mol de átomos de Ar que se mueve con una velocidad de 650 m/s. (Sugerencia: 1 uma = 1.66×10^{-27} kg).
Respuestas: **(a)** 1.4×10^{-20} J, **(b)** 8.4×10^{3} J.

5.2 LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Hemos visto que la energía potencial de un sistema puede convertirse en energía cinética, y viceversa. También hemos visto que la energía puede transferirse entre un sistema y su entorno en forma de trabajo y calor. En general, la energía puede convertirse de una forma en otra, y puede transferirse de un lugar a otro. Todas estas transacciones ocurren de acuerdo con una de las observaciones más importantes de la ciencia: la energía no se crea ni se destruye. Una sencilla afirmación conocida como la **primera ley de la termodinámica** resume esta sencilla verdad: *la energía se conserva*. Cualquier energía perdida por el sistema debe ganarla su entorno, y viceversa. Para aplicar cuantitativamente la primera ley de la termodinámica, primero debemos definir de manera más precisa la energía de un sistema.

Energía interna

La **energía interna** de un sistema es la suma de *todas* las energías cinéticas y potenciales de todos sus componentes. Por ejemplo, para el sistema de la figura 5.3, la energía interna incluye los movimientos de las moléculas de H_2 y O_2 a través del espacio, sus rotaciones y sus vibraciones internas. También incluye las energías del núcleo de cada átomo y de los electrones componentes. Representaremos a la energía interna con el símbolo E. (Algunos textos, particularmente los más avanzados, utilizan el símbolo U). Por lo general no sabemos el valor numérico real de E. Sin embargo, lo que esperamos conocer es ΔE*, el cambio en E que acompaña a un cambio en el sistema.

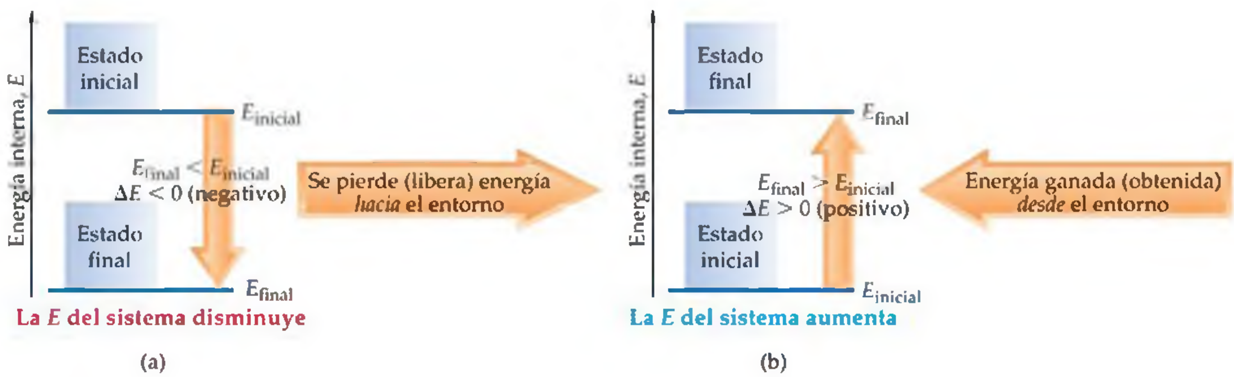
Imagine que comenzamos con un sistema que tiene una energía interna inicial, $E_{inicial}$. El sistema experimenta un cambio, el cual podría involucrar el trabajo que está realizando o el calor que está transfiriendo. Después del cambio, la energía interna final del sistema es E_{final}. Definimos el *cambio* en la energía interna, ΔE, como la diferencia entre E_{final} y $E_{inicial}$:

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} \quad [5.4]$$

Para aplicar la primera ley de la termodinámica, sólo necesitamos el valor de ΔE. Realmente no necesitamos saber los valores reales de E_{final} o $E_{inicial}$ del sistema.

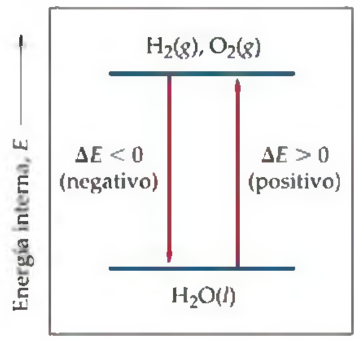
Las cantidades termodinámicas como ΔE tienen tres partes: (1) un número y (2) una unidad, que juntos dan la magnitud del cambio, y (3) un signo que da la dirección. Un valor *positivo* de ΔE resulta cuando $E_{final} > E_{inicial}$, lo que indica que el sistema ha ganado energía de su entorno. Un valor negativo de ΔE se obtiene cuando $E_{final} < E_{inicial}$, lo que indica que el sistema ha perdido (liberado) energía hacia su entorno. Observe que estamos tomando el punto de vista del sistema, en lugar del entorno, para explicar los cambios de energía. Sin embargo, debemos recordar que cualquier cambio en la energía del sistema se acompaña por un cambio opuesto en la energía del entorno. Estas características de los cambios de energía, aparecen resumidos en la figura 5.4 ▼.

▼ **Figura 5.4 Cambios en la energía interna.** (a) Cuando un sistema pierde energía, dicha energía es liberada hacia el entorno. La pérdida de energía se representa mediante una flecha que apunta hacia abajo entre los estados inicial y final del sistema. En este caso, el cambio de energía del sistema, $\Delta E = E_{final} - E_{inicial}$, es negativo. (b) Cuando un sistema gana energía, dicha energía es obtenida del entorno. En este caso, la ganancia de energía se representa con una flecha que apunta hacia arriba, entre los estados inicial y final del sistema, y el cambio de energía del sistema es positivo. Observe que tanto en (a) como en (b), la flecha vertical se origina en el estado inicial y tiene la punta en el estado final.



*El símbolo Δ se utiliza comúnmente para denotar un cambio. Por ejemplo, un cambio en la altura, *h*, puede representarse como Δ*h*.

En una reacción química, el estado inicial del sistema se refiere a los reactivos, y el estado final a los productos. Cuando el hidrógeno y el oxígeno forman agua a cierta temperatura, el sistema libera (pierde) energía hacia el entorno. Como el sistema pierde energía, la energía interna de los productos (estado final) es menor que la de los reactivos (estado inicial), y el ΔE del proceso es negativo. Así, el *diagrama de energía* de la figura 5.5 ▶ muestra que la energía interna de la mezcla de H_2 y O_2 es mayor que la del H_2O.



▲ **Figura 5.5 Diagrama de energía para la interconversión de $H_2(g)$, $O_2(g)$ y $H_2O(l)$.** Un sistema compuesto por $H_2(g)$ y $O_2(g)$ tiene mayor energía interna que uno compuesto por $H_2O(l)$. El sistema pierde energía ($\Delta E < 0$) cuando el H_2 y O_2 se convierten en H_2O; gana energía ($\Delta E > 0$) cuando el H_2O se descompone en H_2 y O_2.

PIÉNSELO UN POCO

La energía interna del Mg(*s*) y el $Cl_2(g)$ es mayor que la del $MgCl_2(s)$. Esquematice un diagrama de energía que represente a la reacción $MgCl_2(s) \longrightarrow Mg(s) + Cl_2(g)$.

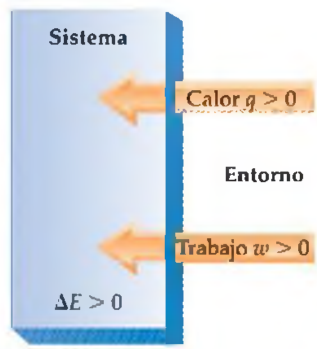
Relación entre ΔE, calor y trabajo

Como vimos en la sección 5.1, un sistema puede intercambiar energía con su entorno en forma de calor o trabajo. La energía interna de un sistema cambia en magnitud cuando se le agrega o se le extrae calor, o cuando se realiza un trabajo sobre el sistema o cuando éste realiza un trabajo. Si pensamos en la energía interna como la cuenta bancaria de energía del sistema, vemos que los depósitos o los retiros pueden realizarse en términos de calor o de trabajo. Los depósitos incrementan la energía del sistema (ΔE positivo), mientras que los retiros disminuyen la energía del sistema (ΔE negativo).

Podemos utilizar estas ideas para escribir una expresión algebraica muy útil de la primera ley de la termodinámica. Cuando un sistema experimenta cualquier cambio químico o físico, la magnitud y signo del cambio en la energía interna ΔE, que lo acompaña, está dado por el calor añadido o liberado del sistema, q, más el trabajo realizado por o sobre el sistema, w:

$$\Delta E = q + w \qquad [5.5]$$

Cuando se añade calor a un sistema o se realiza un trabajo sobre un sistema, su energía interna aumenta. Por lo tanto, cuando el entorno transfiere calor al sistema, q tiene un valor positivo. Agregar calor al sistema es como hacer un depósito a la cuenta de energía; el monto total de energía aumenta. De igual manera, cuando el entorno realiza un trabajo sobre el sistema, w tiene un valor positivo (Figura 5.6 ▶). El trabajo también es un depósito, el cual incrementa la energía interna del sistema. Por el contrario, tanto la pérdida (transferencia) de calor del sistema hacia el entorno, como el trabajo realizado por el sistema sobre el entorno tienen valores negativos; es decir, disminuyen la energía interna del sistema. Son retiros de energía y, como resultado, disminuyen el monto total de energía en la cuenta. Las convenciones de signos para q, w y ΔE se resumen en la tabla 5.1 ▼. Observe que cualquier entrada de energía al sistema, ya sea en forma de calor o de trabajo, implica un signo positivo.



▲ **Figura 5.6 Convenciones de signos para calor y trabajo.** El calor, *q*, ganado por un sistema, y el trabajo, *w*, realizado sobre un sistema son cantidades positivas. Ambos aumentan la energía interna *E* del sistema, ocasionando que ΔE sea una cantidad positiva.

TABLA 5.1 ■ Convenciones de signos para q, w y ΔE

Para q	+ significa que el sistema *gana* calor	− significa que el sistema *pierde* calor
Para w	+ significa trabajo realizado *sobre* el sistema	− significa trabajo hecho *por* el sistema
Para ΔE	+ significa *ganancia neta* de energía del sistema	− significa *pérdida neta* de energía del sistema

EJERCICIO RESUELTO 5.2 | Cómo relacionar el calor y el trabajo con los cambios en la energía interna

Dos gases, A(*g*) y B(*g*) son confinados en un pistón con cilindro, como el de la figura 5.3. Las sustancias A y B reaccionan para formar un producto sólido: $A(g) + B(g) \rightarrow C(s)$. Cuando ocurre la reacción, el sistema libera 1150 J de calor hacia el entorno. El pistón se mueve hacia abajo conforme los gases reaccionan para formar un sólido. Cuando el volumen del gas disminuye bajo la presión constante de la atmósfera, el entorno realiza un trabajo de 480 J sobre el sistema. ¿Cuál es el cambio en la energía interna del sistema?

SOLUCIÓN

Análisis: Lo que se nos pide es determinar ΔE, según la información sobre q y w.

Estrategia: Primero determinamos los signos de q y w (Tabla 5.1), y después utilizamos la ecuación 5.5, $\Delta E = q + w$, para calcular ΔE.

Resolución: El calor se transfiere del sistema hacia el entorno, y este último realiza un trabajo sobre el sistema, por lo que q es negativo y w es positivo: $q = -1150$ J y $w = 480$ kJ. Por lo tanto,

$$\Delta E = q + w = (-1150\text{ J}) + (480\text{ J}) = -670\text{ J}$$

El valor negativo de ΔE nos indica que una cantidad neta de 670 J de energía se ha transferido del sistema hacia el entorno.

Comentario: Puede pensar en estos cambios como una disminución de 670 J en el valor neto de la cuenta bancaria de energía del sistema (de ahí el signo negativo); 1150 J es un retiro en forma de calor, mientras que 480 J se depositan en forma de trabajo. Observe que conforme disminuye el volumen de los gases, el entorno está realizando un trabajo sobre el sistema, lo que da como resultado un depósito de energía.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el cambio en la energía interna del sistema para un proceso en el que el sistema absorbe 140 J de calor del entorno, y realiza un trabajo de 85 J sobre el entorno.
Respuesta: +55 J.

(a)

(b)

▲ **Figura 5.7 Ejemplos de reacciones endotérmicas y exotérmicas.**
(a) Cuando el tiocianato de amonio y el hidróxido de bario octahidratado se mezclan a temperatura ambiente, ocurre una reacción endotérmica: $2\ NH_4SCN(s) + Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O(s) \longrightarrow Ba(SCN)_2(ac) + 2\ NH_3(ac) + 10\ H_2O(l)$. Como resultado, la temperatura del sistema desciende como podemos apreciar en el termómetro digital. (b) La reacción de aluminio en polvo con Fe_2O_3 (la reacción de la termita) es altamente exotérmica. La reacción se realiza vigorosamente para formar Al_2O_3 y hierro fundido: $2\ Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(l)$.

Procesos endotérmicos y exotérmicos

Cuando se lleva a cabo un proceso en el que el sistema absorbe calor, el proceso se conoce como **endotérmico**. (*Endo-* es un prefijo que significa "adentro"). Durante un proceso endotérmico, como la fusión del hielo, el calor fluye *hacia adentro* del sistema desde su entorno. Si nosotros, como parte del entorno, tocamos el recipiente en el que se está fundiendo el hielo, sentimos frío porque el calor ha pasado de nuestras manos hacia el recipiente.

Un proceso en el que el sistema pierde calor, se conoce como **exotérmico**. (*Exo-* es un prefijo que significa "afuera"). Durante un proceso exotérmico, como la combustión de gasolina, el calor *sale* o fluye *hacia afuera* del sistema, es decir, hacia el entorno. La figura 5.7 ◀ muestra dos ejemplos de reacciones químicas: una endotérmica y la otra altamente exotérmica. En el proceso endotérmico que aparece en la figura 5.7(a), la temperatura en el vaso de precipitados disminuye. En este ejemplo el sistema consiste en los reactivos y productos químicos. El disolvente en el que están disueltos forma parte del entorno. El calor fluye del disolvente, como parte del entorno, hacia el sistema conforme los reactivos se convierten en productos. Por lo tanto, la temperatura de la disolución disminuye.

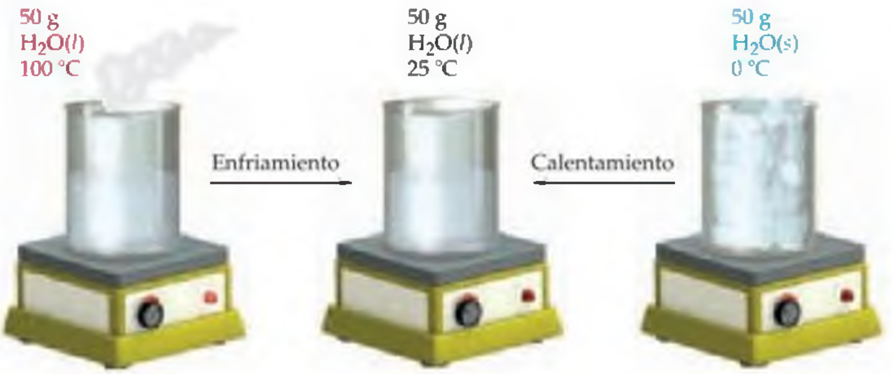
PIÉNSELO UN POCO

Tomando a la figura 5.5 como referencia, indique si la reacción $2\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$ es exotérmica o endotérmica. ¿Cuáles características de la figura le indican si la reacción es exotérmica o endotérmica?

Funciones de estado

Aunque generalmente no hay forma de saber el valor preciso de la energía interna de un sistema, E, tiene un valor fijo para un conjunto dado de condiciones. Las condiciones que influyen en la energía interna incluyen a la temperatura y la presión. Además, la energía interna total de un sistema es proporcional a la cantidad total de materia en el sistema, ya que la energía es una propiedad extensiva. (Sección 1.3)

Suponga que definimos nuestro sistema como 50 g de agua a 25 °C, como en la figura 5.8 ▶. El sistema podría haber llegado a este estado enfriando los 50 g de agua desde 100 °C, o fundiendo 50 g de hielo y posteriormente calentando el agua a 25 °C. La energía interna del agua a 25 °C es la misma en cualquier caso. La energía interna



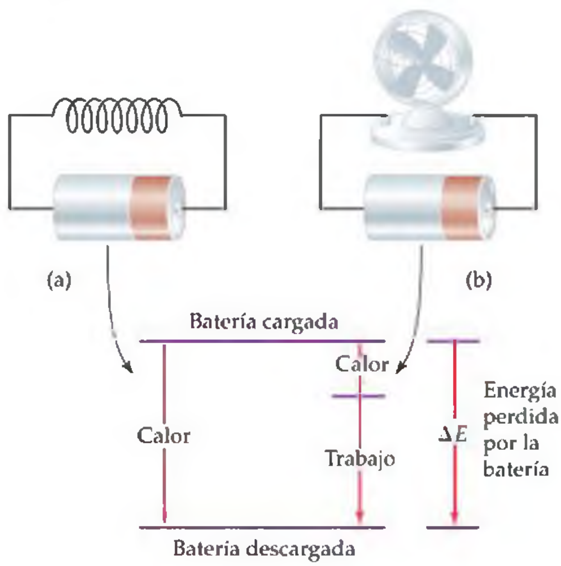
◀ **Figura 5.8 Energía interna, *E*, una función de estado.** *E* depende sólo del estado actual del sistema, y no de la trayectoria que siguió para llegar a dicho estado. La energía interna de 50 g de agua a 25 °C es la misma, independientemente de si el agua se enfrió desde una temperatura más elevada hasta 25 °C, o si se calentó desde una temperatura más baja hasta una de 25 °C.

es un ejemplo de una **función de estado**, una propiedad de un sistema que se determina especificando la condición del sistema, o estado (en términos de temperatura, presión y otras). *El valor de una función de estado sólo depende del estado actual del sistema, no de la trayectoria que el sistema siguió para llegar a ese estado.* Debido a que E es una función de estado, ΔE depende sólo de los estados inicial y final del sistema, y no de cómo ocurrió el cambio.

Una analogía puede ayudar a explicar la diferencia entre cantidades que son funciones de estado y aquellas que no lo son. Suponga que viaja entre Chicago y Denver. Chicago se encuentra a 596 ft sobre el nivel del mar, y Denver a 5280 ft. No importa la trayectoria que siga, el cambio en la altitud será de 4684 ft. Sin embargo, la distancia que viaje dependerá de su ruta. La altitud es análoga a una función de estado, porque el cambio en la altitud es independiente de la trayectoria seguida. La distancia recorrida no es una función de estado.

Algunas cantidades termodinámicas, como E, son funciones de estado. Otras cantidades, como q y w, no lo son. Aunque $\Delta E = q + w$ no depende de cómo ocurre el cambio, las cantidades específicas de calor y trabajo producidas dependen de la forma como se realiza el cambio, de forma análoga a elegir la ruta de viaje entre Chicago y Denver. Sin embargo, si al cambiar la trayectoria que sigue un sistema de un estado inicial a un estado final se incrementa el valor de q, ese cambio de trayectoria también disminuirá el valor de w exactamente en la misma cantidad. El resultado es que el valor de ΔE para las dos rutas será exactamente el mismo.

Podemos ilustrar este principio tomando como ejemplo a la batería de una linterna como nuestro sistema. En la figura 5.9 ▶, consideramos dos posibles formas de descargar una pila a temperatura constante. Si una bobina de alambre provoca un cortocircuito en la batería, no se realiza trabajo alguno porque nada se mueve contra una fuerza. Toda la energía se libera de la batería en forma de calor. (La bobina de alambre se calienta y libera calor hacia el aire del entorno). Por otra parte, si la batería se utiliza para hacer que un pequeño motor funcione, la descarga de la batería produce trabajo. También se liberará algo de calor, aunque no tanto como cuando la batería hizo cortocircuito. Las magnitudes de q y w son diferentes para estos dos casos. Sin embargo, si los estados inicial y final de la batería son idénticos en ambos casos, entonces $\Delta E = q + w$ debe ser el mismo en los dos casos, ya que ΔE es una función de estado. Por lo tanto, ΔE sólo depende de los estados inicial y final del sistema, independientemente de cómo se realiza la transferencia de energía en términos de calor y trabajo.



▲ **Figura 5.9 La energía interna es una función de estado, pero el calor y el trabajo no lo son.** Las cantidades de calor y trabajo transferidas entre el sistema y el entorno depende de la forma en que el sistema pasa de un estado a otro. (a) Una batería en cortocircuito libera energía hacia su entorno en forma de calor; el sistema no realiza trabajo alguno. (b) Una batería pierde energía en forma de trabajo, al ser descargada por un motor (para hacer que el ventilador funcione), y también pierde energía en forma de calor. Sin embargo, ahora la cantidad de calor perdida es mucho menor que en (a). El valor de ΔE es el mismo para ambos procesos, aunque los valores de q y w en (a) sean diferentes a los valores de q y w en (b).

PIÉNSELO UN POCO

¿En qué forma el saldo de su cuenta de cheques es una función de estado?

5.3 ENTALPÍA

Los cambios químicos y físicos que ocurren a nuestro alrededor, como la fotosíntesis en las hojas de una planta, la evaporación del agua de un lago o la reacción en un vaso de precipitados abierto en un laboratorio, ocurren esencialmente a presión atmosférica constante. Los cambios pueden dar como resultado la liberación o absorción de calor, o pueden ser acompañados por el trabajo realizado por o sobre el sistema. El flujo de calor es el cambio más sencillo de medir, por lo que nos enfocaremos en ese aspecto de las reacciones. Sin embargo, aún tendremos que tomar en cuenta cualquier trabajo que acompañe al proceso.

En general, el único tipo de trabajo producido por cambios químicos o físicos abiertos a la atmósfera, es el trabajo mecánico asociado con un cambio en el volumen del sistema. Por ejemplo, considere la reacción del zinc metálico con una disolución de ácido clorhídrico:

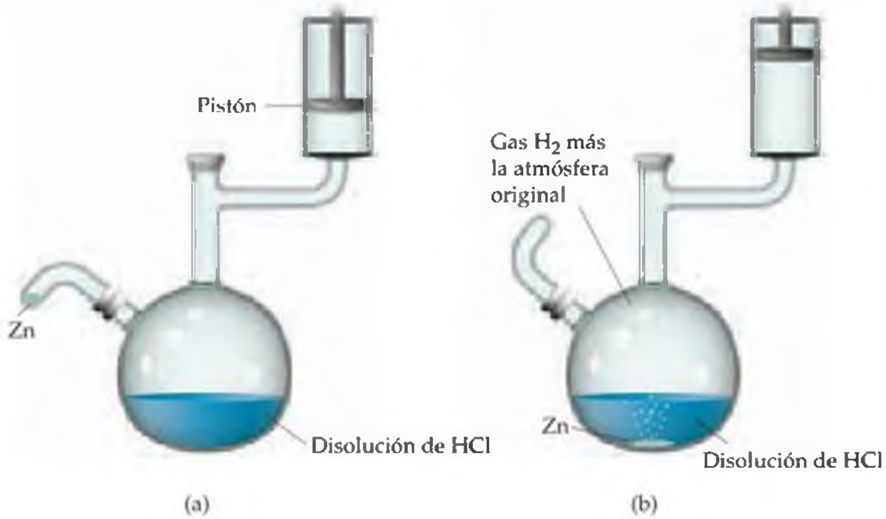
$$Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad [5.6]$$

Si realizamos esta reacción en un vaso de precipitados abierto, en la campana de extracción del laboratorio, podemos ver el desprendimiento del gas hidrógeno, pero puede no resultar obvio el trabajo que se está realizando. Aun así, el gas hidrógeno que se produce debe expandirse a través de la atmósfera existente, lo cual requiere que el sistema realice un trabajo. Podemos apreciar esto de una mejor forma, si efectuamos la reacción en un recipiente cerrado a presión constante, como ilustra la figura 5.10 ▼. En este aparato, el pistón se mueve hacia arriba o hacia abajo para mantener una presión constante en el recipiente de reacción. Si por simplicidad asumimos que el pistón no tiene masa, la presión en el aparato será la misma que afuera, la presión atmosférica normal. Cuando la reacción se lleva a cabo, se forma gas H_2, y el pistón se eleva. Entonces, el gas que se encuentra dentro del vaso está realizando un trabajo sobre el entorno, ya que levanta el pistón en contra de la fuerza que ejerce la presión atmosférica sobre él.

El trabajo involucrado en la expansión o compresión de gases se conoce como **trabajo presión-volumen** (o trabajo *P-V*). Cuando la presión es constante, como en nuestro ejemplo, el signo y la magnitud del trabajo presión-volumen están dados por

$$w = -P\,\Delta V \qquad [5.7]$$

donde P es la presión y ΔV es el cambio en el volumen del sistema ($\Delta V = V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$). El signo negativo de la ecuación 5.7 es necesario para cumplir con las convenciones de los signos dadas en la tabla 5.1. Por lo tanto, cuando el volumen se expande, ΔV es una cantidad positiva, y w es una cantidad negativa. Es decir, la energía abandona el sistema en forma de trabajo, lo que indica que se trata de trabajo realizado *por* el sistema *sobre* el entorno. Por otra parte, cuando se comprime un gas, ΔV es una cantidad negativa (el volumen disminuye), lo que hace que w sea



▶ **Figura 5.10 Un sistema que realiza trabajo sobre su entorno.** (a) Aparato para estudiar la reacción de zinc metálico con ácido clorhídrico a presión constante. El pistón es libre de moverse hacia arriba y hacia abajo a través de su cilindro, para mantener una presión constante en el interior del aparato igual a la presión atmosférica. Observe los gránulos de zinc en el brazo en forma de L del lado izquierdo. Cuando se rota este brazo, los gránulos caerán en el recipiente principal y la reacción comenzará. (b) Cuando se agrega zinc a la disolución ácida, se forma gas hidrógeno. Este gas realiza trabajo sobre el entorno, elevando el pistón contra la presión atmosférica, para mantener una presión constante en el interior del recipiente de reacción.

una cantidad positiva. Es decir, la energía entra al sistema en forma de trabajo, lo que indica que el entorno realizó un trabajo sobre el sistema. El cuadro "Un panorama detallado" explica con más detalle el trabajo presión-volumen, pero todo lo que realmente necesita recordar por el momento es la ecuación 5.7, la cual aplica a los procesos que ocurren a una presión constante. En el capítulo 10 consideraremos con más detalle las propiedades de los gases.

PIÉNSELO UN POCO

Si un sistema no cambia su volumen durante el transcurso de un proceso, ¿realiza trabajo presión-volumen?

Una función termodinámica llamada **entalpía** (de la palabra griega *enthalpein*, que significa "calentar") explica el flujo de calor en los procesos que ocurren a presión constante, cuando no se realiza otro tipo de trabajo más que el P-V. La entalpía, la cual denotamos con el símbolo H, es igual a la energía interna más el producto de la presión y el volumen del sistema:

$$H = E + PV \qquad [5.8]$$

La entalpía es una función de estado, porque la energía interna, la presión y el volumen son funciones de estado.

Cuando ocurre un cambio a presión constante, el cambio de entalpía, ΔH, está dado por la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta(E + PV) \\ &= \Delta E + P\,\Delta V \end{aligned} \qquad [5.9]$$

Es decir, el cambio de entalpía es igual al cambio de la energía interna más el producto de la presión constante por el cambio de volumen.

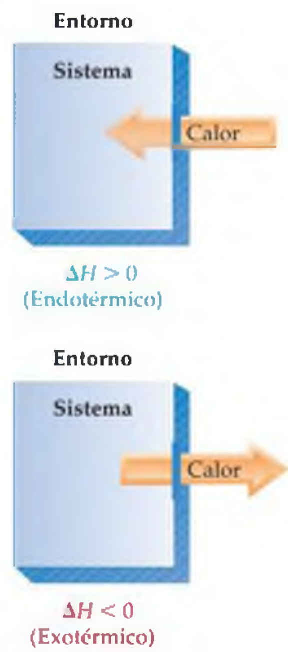
Podemos comprender mejor el cambio de entalpía, si recordamos que $\Delta E = q + w$ (Ecuación 5.5) y que el trabajo involucrado en la expansión o compresión de gases es $w = -P\,\Delta V$. Si en la ecuación 5.9 sustituimos $-w$ por $P\,\Delta V$, y $q + w$ por ΔE, tenemos

$$\Delta H = \Delta E + P\,\Delta V = (q_P + w) - w = q_P \qquad [5.10]$$

donde el subíndice P del calor, q, enfatiza que los cambios son a presión constante. Entonces, *el cambio de entalpía es igual al calor ganado o perdido a presión constante*. Como q_P es algo que podemos medir o calcular fácilmente, y como muchos de los cambios físicos y químicos que nos interesan ocurren a presión constante, la entalpía es una función más útil que la energía interna. En la mayoría de las reacciones, la diferencia entre ΔH y ΔE es pequeña, porque $P\,\Delta V$ es pequeña.

Cuando ΔH es positivo (es decir, cuando q_P es positivo), el sistema ha ganado calor de su entorno (Tabla 5.1), lo cual es un proceso endotérmico. Cuando ΔH es negativo, el sistema ha liberado calor hacia el entorno, lo cual es un proceso exotérmico. Estos casos aparecen en la figura 5.11 ▶.

Debido a que H es una función de estado, ΔH (el cual equivale a q_P) sólo depende de los estados inicial y final del sistema, y no de cómo ocurre el cambio. A primera vista podría parecer que esta afirmación contradice nuestra explicación anterior de la sección 5.2, en la que dijimos que q *no es* una función de estado. Sin embargo, no hay contradicción, ya que la relación entre ΔH y calor (q_P) tiene la limitación especial de que sólo se involucra el trabajo P-V y que la presión es constante.



▲ **Figura 5.11 Procesos endotérmicos y exotérmicos.** (a) Si el sistema absorbe calor (proceso endotérmico), ΔH será positivo ($\Delta H > 0$). (b) Si el sistema pierde calor (proceso exotérmico), ΔH será negativo ($\Delta H < 0$).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la ventaja de utilizar la entalpía en lugar de la energía interna para describir los cambios de energía en las reacciones?

Un panorama detallado — ENERGÍA, ENTALPÍA Y TRABAJO *P-V*

En química, nos interesan principalmente dos tipos de trabajo: el trabajo eléctrico y el trabajo mecánico que realizan los gases en expansión. Aquí nos enfocaremos sólo en el último, conocido como trabajo presión-volumen, o *P-V*. Los gases que se expanden en el cilindro de un motor de automóvil realizan un trabajo *P-V* sobre el pistón; este trabajo en algún momento hace girar las ruedas. Los gases en expansión de una reacción en un recipiente abierto realizan un trabajo *P-V* sobre la atmósfera. En un sentido práctico, este trabajo no logra nada, pero debemos tomar en cuenta todo el trabajo, sea útil o no, cuando demos seguimiento a los cambios de energía de un sistema.

Considere un gas confinado en un cilindro con un pistón móvil de área transversal, A (Figura 5.12 ▼). Sobre el pistón actúa una fuerza dirigida hacia abajo, F. La *presión*, P, sobre el gas es la fuerza por área: $P = F/A$. Asumiremos que el pistón tiene un peso insignificante y que la única presión que actúa sobre él es la *presión atmosférica*, la cual se debe al peso de la atmósfera terrestre, y que supondremos constante.

Suponga que el gas del cilindro se expande y que el pistón se mueve una distancia Δh. De la ecuación 5.3, la magnitud del trabajo realizado por el sistema es igual a la distancia recorrida por la fuerza que actúa sobre el pistón:

$$\text{Magnitud del trabajo} = \text{fuerza} \times \text{distancia} = F \times \Delta h \qquad [5.11]$$

Podemos reacomodar la definición de presión, $P = F/A$, como $F = P \times A$. Además, el cambio de volumen, ΔV, que resulta del movimiento del pistón, es el producto del área transversal del pistón y la distancia que se mueve: $\Delta V = A \times \Delta h$. Si sustituimos lo anterior en la ecuación 5.11, tenemos

$$\text{Magnitud del trabajo} = F \times \Delta h = P \times A \times \Delta h = P \times \Delta V$$

Como el sistema (el gas confinado) está realizando un trabajo sobre el entorno, el trabajo es una cantidad negativa:

$$w = -P\,\Delta V \qquad [5.12]$$

Ahora, si el trabajo *P-V* es el único trabajo que puede realizarse, podemos sustituir la ecuación 5.12 en la ecuación 5.5, para obtener

$$\Delta E = q + w = q - P\,\Delta V \qquad [5.13]$$

Cuando se lleva a cabo una reacción en un recipiente de volumen constante ($\Delta V = 0$), el calor transferido es igual al cambio en la energía interna:

$$\Delta E = q_V \quad \text{(volumen constante)} \qquad [5.14]$$

El subíndice V indica que el volumen es constante.

La mayoría de las reacciones se efectúan bajo condiciones de presión constante. En este caso, la ecuación 5.13 se vuelve

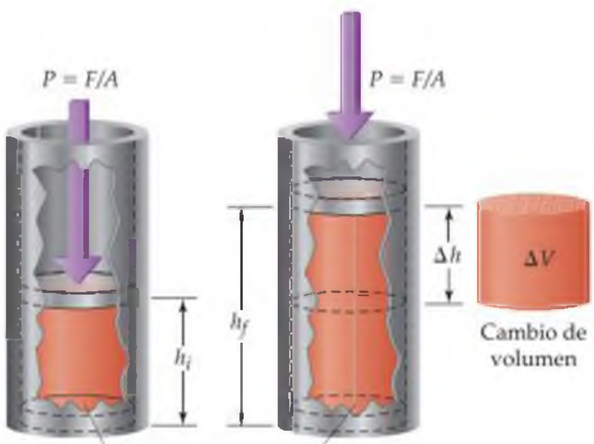
$$\Delta E = q_P - P\,\Delta V \text{ o}$$

$$q_P = \Delta E + P\,\Delta V \quad \text{(presión constante)} \qquad [5.15]$$

Pero, de acuerdo con la ecuación 5.9, vemos que el lado derecho de la ecuación 5.15 es precisamente el cambio de entalpía bajo condiciones de presión constante. Por lo tanto, $\Delta H = q_P$, como vimos antes en la ecuación 5.10.

En resumen, el cambio en la energía interna es igual al calor ganado o perdido a volumen constante; el cambio en la entalpía es igual al calor ganado o perdido a presión constante. La diferencia entre ΔE y ΔH es la cantidad de trabajo *P-V* realizado por el sistema, cuando el proceso ocurre a presión constante, $-P\,\Delta V$. El cambio de volumen que acompaña a muchas reacciones es cercano a cero, lo que hace que $P\,\Delta V$, y por lo tanto la diferencia entre ΔE y ΔH, sea pequeño. En general resulta satisfactorio utilizar ΔH como la medida de los cambios de energía durante la mayoría de los procesos químicos.

***Ejercicios relacionados:* 5.33, 5.34, 5.35, 5.36.**



▲ **Figura 5.12 Trabajo presión-volumen.** Un pistón que se mueve hacia arriba, expandiendo el volumen del sistema contra una presión externa, P, realiza trabajo sobre el entorno. La cantidad de trabajo realizado por el sistema sobre el entorno es $w = -P\,\Delta V$.

EJERCICIO RESUELTO 5.3 | Cómo determinar el signo de ΔH

Indique el signo del cambio de entalpía, ΔH, en cada uno de los siguientes procesos, los cuales se llevan a cabo bajo condiciones de presión atmosférica, e indique si el proceso es endotérmico o exotérmico: (a) un cubo de hielo se derrite; (b) 1 g de butano (C_4H_{10}) se quema en suficiente oxígeno para lograr una combustión competa y formar CO_2 y H_2O.

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es determinar si ΔH es positivo o negativo en cada proceso. Como cada uno aparentemente ocurre a presión constante, el cambio de entalpía de cada uno de los procesos es igual a la cantidad de calor absorbido o liberado, $\Delta H = q_P$.

Estrategia: Debemos predecir si el calor es absorbido o liberado por el sistema en cada proceso. Los procesos en los que se absorbe calor son endotérmicos y tienen un signo positivo para ΔH; aquellos en los que se libera calor son exotérmicos y tienen un signo negativo para ΔH.

Resolución: En (a), el agua que forma el cubo de hielo es el sistema. El cubo de hielo absorbe calor del entorno conforme se derrite, por lo que ΔH es positivo y el proceso es endotérmico. En (b), el sistema es 1 g de butano y el oxígeno requerido para quemarlo. La combustión de butano en oxígeno libera calor, por lo que ΔH es negativo y el proceso es exotérmico.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Suponga que confinamos 1 g de butano y suficiente oxígeno para una combustión completa en un cilindro como el de la figura 5.12. El cilindro está perfectamente aislado, por lo que el calor no se puede liberar hacia el entorno. Una chispa inicia la combustión del butano, el cual forma dióxido de carbono y vapor de agua. Si utilizamos este aparato para medir el cambio de entalpía de la reacción, ¿el pistón se elevará, bajará o se mantendrá en la misma posición?
Respuesta: El pistón debe moverse para mantener una presión constante en el cilindro. Los productos contienen más moléculas de gas que los reactivos, como muestra la ecuación balanceada

$$2\,C_4H_{10}(g) + 13\,O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g)$$

Como resultado, el pistón se eleva para dar espacio a las moléculas adicionales de gas. Se libera calor, por lo que el pistón también se eleva un poco más para dar acomodo a los gases que se expanden por el incremento en la temperatura.

5.4 ENTALPÍAS DE REACCIÓN

Debido a que $\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$, el cambio de entalpía en una reacción química está dado por la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactivos:

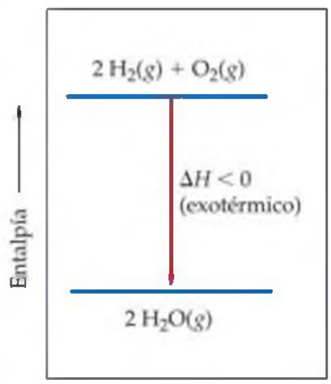
$$\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}} \quad [5.16]$$

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción se conoce como **entalpía de reacción**, o simplemente *calor de reacción*, y algunas veces se escribe como ΔH_{rxn}, donde "rxn" se utiliza comúnmente para abreviar "reacción".

La figura 5.13▼ muestra la combustión del hidrógeno. Cuando la reacción se controla para que 2 moles de $H_2(g)$ hagan combustión para formar 2 moles de $H_2O(g)$ a presión constante, el sistema libera 483.6 kJ de calor. Podemos resumir esta información como

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -483.6\text{ kJ} \quad [5.17]$$

(a) (b)



(c)

▲ **Figura 5.13 Reacción exotérmica de hidrógeno con oxígeno.** (a) Se mantiene una vela cerca de un globo lleno de hidrógeno y oxígeno gaseosos. (b) El $H_2(g)$ se enciende y reacciona con el $O_2(g)$ para formar $H_2O(g)$. La explosión resultante produce una flama de fuego amarillo. El sistema libera calor hacia su entorno. (c) El diagrama de entalpía para esta reacción muestra su carácter exotérmico.

ΔH es negativo, por lo que esta reacción es exotérmica. Observe que ΔH se reporta al final de la ecuación balanceada, sin mencionar explícitamente las cantidades de las sustancias químicas involucradas. En tales casos, los coeficientes de la ecuación balanceada representan el número de moles de los reactivos y productos que producen el cambio de entalpía asociado. Las ecuaciones químicas balanceadas que muestran de esta forma el cambio de entalpía asociado se conocen como *ecuaciones termoquímicas*.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué información resumen los coeficientes de una *ecuación termoquímica*?

▲ **Figura 5.14 El incendio del dirigible *Hindenburg* lleno de hidrógeno.** Esta fotografía fue tomada sólo 22 segundos después de que ocurrió la primera explosión. Esta tragedia, la cual ocurrió en Lakehurst, New Jersey, el 6 de mayo de 1937, hizo que se dejara de utilizar al hidrógeno como gas de flotación en tales naves. Los dirigibles modernos se llenan de helio, el cual no flota tanto como el hidrógeno, pero no es inflamable.

El cambio de entalpía que acompaña a una reacción también puede representarse en un *diagrama de entalpía* como el que muestra la figura 5.13(c). Debido a que la combustión del $H_2(g)$ es exotérmica, la entalpía de los productos de la reacción es menor que la entalpía de los reactivos. La entalpía del sistema es menor después de la reacción, porque se ha perdido energía en forma de calor liberado hacia el entorno.

La reacción del hidrógeno con oxígeno es altamente exotérmica (ΔH es negativo y tiene una gran magnitud), y ocurre rápidamente una vez que comienza; también puede ocurrir con violencia explosiva, lo que se demuestra con las explosiones desastrosas del dirigible alemán *Hindenburg* en 1937 (Figura 5.14 ◄) y el transbordador espacial *Challenger* en 1986.

Las pautas siguientes nos ayudan cuando se utilizan ecuaciones termoquímicas y diagramas de entalpía:

1. *La entalpía es una propiedad extensiva.* Por lo tanto, la magnitud de ΔH es directamente proporcional a la cantidad de reactivo consumido en el proceso. Por ejemplo, durante la combustión de metano para formar dióxido de carbono y agua líquida se producen 890 kJ de calor cuando 1 mol de CH_4 se quema en un sistema a presión constante:

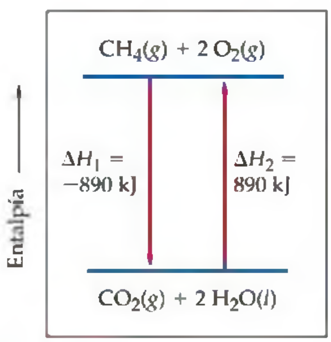
$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -890\text{ kJ} \qquad [5.18]$$

Como la combustión de 1 mol de CH_4 con 2 moles de O_2 libera 890 kJ de calor, la combustión de 2 moles de CH_4 con 4 moles de O_2 liberará el doble de calor, 1780 kJ.

2. *El cambio de entalpía de una reacción es igual en magnitud, pero de signo opuesto, al ΔH de la reacción inversa.* Por ejemplo, si pudiéramos invertir la ecuación 5.18 de tal manera que el $CH_4(g)$ y el $O_2(g)$ se formaran a partir de $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$, el ΔH del proceso sería +890 kJ:

$$CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + 2\,O_2(g) \qquad \Delta H = 890\text{ kJ} \qquad [5.19]$$

Cuando invertimos una reacción, invertimos las funciones de los productos y reactivos. Como resultado, los reactivos de la reacción se vuelven los productos de la reacción inversa, y así sucesivamente. En la ecuación 5.16, podemos ver que al invertir los productos y reactivos conduce a la misma magnitud, pero un cambio de signo para el ΔH_{rxn}. En la figura 5.15 ◄ se diagrama la relación para las ecuaciones 5.18 y 5.19.



▲ **Figura 5.15 ΔH para una reacción inversa.** Al invertir una reacción se modifica el signo, pero no la magnitud, del cambio de entalpía: $\Delta H_2 = -\Delta H_1$.

3. *El cambio de entalpía de una reacción depende del estado de los reactivos y productos.* Si el producto de la combustión del metano (Ecuación 5.18) fuera H_2O gaseosa en lugar de H_2O líquida, el ΔH_{rxn} sería −802 kJ en lugar de −890 kJ; habría me-

nos calor disponible para transferirlo hacia el entorno, porque la entalpía del $H_2O(g)$ es mayor que la del $H_2O(l)$. Una forma de ver esto es imaginar que el producto es inicialmente agua líquida; ésta debe convertirse en vapor de agua, y la conversión de 2 moles de $H_2O(l)$ en 2 moles de $H_2O(g)$ es un proceso endotérmico que absorbe 88 kJ:

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = +88\text{ kJ} \qquad [5.20]$$

Por lo tanto, es importante especificar los estados de los reactivos y productos en las ecuaciones termoquímicas. Además, en general asumiremos que los reactivos y productos se encuentran a la misma temperatura, 25 °C, a menos que se indique otra cosa.

EJERCICIO RESUELTO 5.4 | **Cómo relacionar el ΔH con cantidades de reactivos y productos**

¿Cuánto calor se libera cuando 4.50 g de gas metano se queman en un sistema a presión constante? (Utilice la información dada en la ecuación 5.18).

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es utilizar una ecuación termoquímica para calcular el calor producido cuando se quema una cantidad específica de gas metano. De acuerdo con la ecuación 5.18, el sistema libera 890 kJ de calor, cuando se quema 1 mol de CH_4 a presión constante ($\Delta H = -890$ kJ).

Estrategia: La ecuación 5.18 nos proporciona un factor de conversión estequiométrico: 1 mol de $CH_4 \simeq -890$ kJ. Por lo tanto, podemos convertir moles de CH_4 a kJ de energía. Sin embargo, primero debemos convertir gramos de CH_4 a moles de CH_4. Entonces, la secuencia de conversión es gramos de CH_4 (conocidos) $\rightarrow$ moles CH_4 $\rightarrow$ kJ (incógnita por encontrar).

Resolución: Si sumamos los pesos atómicos de C y 4 H, tenemos que 1 mol de CH_4 = 16.0 g de CH_4. Podemos utilizar los factores de conversión adecuados para convertir gramos de CH_4 a moles de CH_4 a kilojoules:

$$\text{Calor} = (4.50\text{ g } CH_4)\left(\frac{1\text{ mol } CH_4}{16.0\text{ g } CH_4}\right)\left(\frac{-890\text{ kJ}}{1\text{ mol } CH_4}\right) = -250\text{ kJ}$$

El signo negativo indica que el sistema liberó 250 kJ hacia el entorno.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El peróxido de hidrógeno puede descomponerse en agua y oxígeno, mediante la siguiente reacción:

$$2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H = -196\text{ kJ}$$

Calcule el valor de q cuando 5.00 g de $H_2O_2(l)$ se descomponen a presión constante.
Respuesta: -14.4 kJ.

En muchas situaciones es valioso conocer el cambio de entalpía asociado con un proceso químico dado. Como veremos en las siguientes secciones, ΔH puede determinarse directamente por experimentación, o calculado a partir de cambios conocidos de entalpía de otras reacciones, a través de la primera ley de la termodinámica.

5.5 CALORIMETRÍA

El valor de ΔH puede determinarse experimentalmente, midiendo el flujo de calor que acompaña a una reacción a presión constante. En general, podemos determinar la magnitud del flujo de calor, midiendo la magnitud del cambio de temperatura que produce el flujo de calor. La medición del flujo de calor se conoce como **calorimetría**; un dispositivo que se utiliza para medir el flujo de calor es el **calorímetro**.

Capacidad calorífica y calor específico

Entre más calor gana un objeto, más caliente se pone. Todas las sustancias cambian de temperatura cuando se les calienta, pero la magnitud del cambio de temperatura producido por una cantidad dada de calor, varía de sustancia a sustancia.

Estrategias en química USO DE LA ENTALPÍA COMO UNA GUÍA

Si sostiene un ladrillo en el aire y lo suelta, éste caerá debido a que la fuerza de gravedad lo atrae hacia la Tierra. Un proceso que presenta condiciones termodinámicas favorables para que ocurra, como cuando cae un ladrillo, se conoce como *proceso espontáneo*. Un proceso espontáneo puede ser rápido o lento. La velocidad no es cuestión de la termodinámica.

Muchos procesos químicos tienen condiciones termodinámicas favorables, o son espontáneos. Con "espontáneo" no queremos decir que la reacción formará productos sin intervención alguna; podría darse el caso, pero generalmente es necesario suministrar cierta energía para que el proceso inicie. El cambio de entalpía de una reacción nos da una idea sobre la probabilidad de que la reacción sea espontánea. Por ejemplo, la combustión de $H_2(g)$ y $O_2(g)$, es un proceso altamente exotérmico:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = -242 \text{ kJ}$$

El hidrógeno y el oxígeno gaseosos pueden coexistir en un volumen indefinidamente sin que se observe alguna reacción apreciable, como en la figura 5.13(a). Sin embargo, una vez que se inicia, la energía rápidamente se transfiere desde el sistema (los reactivos) hacia el entorno. Cuando la reacción procede, se liberan grandes cantidades de calor, lo que incrementa bastante la temperatura de los reactivos y productos. El sistema después pierde entalpía por la transferencia de calor hacia el entorno. (Recuerde que la primera ley de la termodinámica indica que la energía total del sistema más la del entorno no cambiará; la energía se conserva).

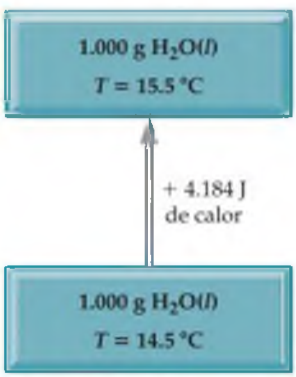
Sin embargo, el cambio de entalpía no es la única consideración para definir la espontaneidad de las reacciones, y tampoco es una guía infalible. Por ejemplo, la fusión del hielo es un proceso endotérmico:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = +6.01 \text{ kJ}$$

Aunque este proceso es endotérmico, es espontáneo a temperaturas superiores al punto de congelación del agua (0 °C). El proceso inverso, el congelamiento del agua para formar hielo, es espontáneo a temperaturas por debajo de los 0 °C. Por lo tanto, sabemos que el hielo se fundirá a temperatura ambiente, y que el agua que se coloca en un congelador a −20 °C se volverá hielo. Ambos procesos son espontáneos bajo condiciones distintas, aunque sean el inverso uno del otro. En el capítulo 19 abordaremos la espontaneidad de los proceso con mayor detenimiento. Veremos por qué un proceso puede ser espontáneo a una temperatura, pero no a otra, como en el caso de la conversión de agua en hielo.

Sin embargo, a pesar de estos complicados factores, debe enfocar su atención a los cambios de entalpía de las reacciones. Como una observación general, cuando el cambio de entalpía es grande, éste es el factor dominante para determinar la espontaneidad. Entonces, las reacciones cuyo ΔH es *grande* y *negativo*, tienden a ser espontáneas. Las reacciones cuyo ΔH es *grande* y *positivo* tienden a ser espontáneas sólo en la dirección inversa. La entalpía de una reacción puede estimarse de varias formas. A partir de estas estimaciones, puede predecirse la probabilidad de que la reacción tenga condiciones termodinámicas favorables.

***Ejercicios relacionados:* 5.45, 5.46.**



▲ **Figura 5.16 Calor específico del agua.** El calor específico indica la cantidad de calor que debe añadirse a un gramo de una sustancia para elevar su temperatura en 1 K (o 1 °C). El calor específico puede variar ligeramente con la temperatura, por lo que para mediciones precisas se especifica la temperatura. El calor específico del $H_2O(l)$ a 14.5 °C es de 4.184 J/g-K; la adición de 4.184 J de calor a 1 g de agua líquida a esta temperatura, hace que ésta se eleve a 15.5 °C. Esta cantidad de energía define a la caloría: 1 cal = 4.184 J.

El cambio de temperatura que experimenta un objeto cuando absorbe cierta cantidad de calor se determina mediante su **capacidad calorífica**, C. La capacidad calorífica de un objeto es la cantidad de calor requerido para elevar su temperatura 1 K (o 1 °C). A mayor capacidad calorífica, mayor calor requerido para producir un incremento dado en la temperatura.

En el caso de sustancias puras, la capacidad calorífica generalmente está dada para una cantidad específica de sustancia. La capacidad calorífica de un mol de una sustancia se conoce como su **capacidad calorífica molar**, C_m. La capacidad calorífica de un gramo de una sustancia se conoce como *capacidad calorífica específica*, o simplemente como **calor específico** (Figura 5.16◄). El calor específico C_e, de una sustancia, puede determinarse experimentalmente, midiendo el cambio de temperatura, ΔT, que experimenta una masa conocida, m, de la sustancia, cuando gana o pierde una cantidad específica de calor, q:

$$\text{Calor específico} = \frac{\text{(cantidad de calor transferido)}}{\text{(gramos de sustancia)} \times \text{(cambio de temperatura)}}$$

$$C_e = \frac{q}{m \times \Delta T} \qquad [5.21]$$

Por ejemplo, se requieren 209 kJ para aumentar la temperatura de 50.0 g de agua en 1.00 K. Por lo tanto, el calor específico del agua es

$$C_e = \frac{209 \text{ J}}{(50.0 \text{ g})(1.00 \text{ K})} = 4.18 \frac{\text{J}}{\text{g-K}}$$

Un cambio de temperatura en kelvin es igual, en magnitud, al cambio de temperatura en grados Celsius: ΔT en K = ΔT en °C. ∞ (Sección 1.4) Cuando la muestra

TABLA 5.2 ■ Calores específicos de algunas sustancias a 298 K

Elementos		Compuestos	
Sustancia	**Calor específico (J/g-K)**	**Sustancia**	**Calor específico (J/g-K)**
$N_2(g)$	1.04	$H_2O(l)$	4.18
$Al(s)$	0.90	$CH_4(g)$	2.20
$Fe(s)$	0.45	$CO_2(g)$	0.84
$Hg(l)$	0.14	$CaCO_3(s)$	0.82

gana calor (q positivo), su temperatura aumenta (ΔT positivo). Si reacomodamos la ecuación 5.21, obtenemos

$$q = C_e \times m \times \Delta T \quad [5.22]$$

Por lo tanto, podemos calcular la cantidad de calor que una sustancia ha ganado o perdido, utilizando su calor específico junto con la masa medida y el cambio de temperatura.

La tabla 5.2▲ lista los calores específicos de varias sustancias. Observe que el calor específico del agua líquida es mayor que los de otras sustancias listadas. Por ejemplo, es aproximadamente cinco veces más grande que el del aluminio metálico. El alto calor específico del agua afecta el clima de la Tierra, porque hace que la temperatura de los océanos sea relativamente resistente al cambio. También es muy importante para mantener una temperatura constante en nuestro cuerpo, como veremos más adelante en el cuadro "La química y la vida" de este capítulo.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál sustancia de la tabla 5.2 experimentará el cambio de temperatura más grande, cuando la misma masa de cada sustancia absorbe la misma cantidad de calor?

EJERCICIO RESUELTO 5.5 | Cómo relacionar el calor, cambio de temperatura y capacidad calorífica

(a) ¿Cuánto calor se necesita para calentar 250 g de agua (aproximadamente 1 taza) de 22 °C (alrededor de la temperatura ambiente) hasta casi su punto de ebullición, 98 °C? El calor específico del agua es 4.18 J/g-K. **(b)** ¿Cuál es la capacidad calorífica molar del agua?

SOLUCIÓN

Análisis: En el inciso **(a)** debemos encontrar la cantidad de calor (q) necesaria para calentar el agua, dada la masa de agua (m), su cambio de temperatura (ΔT) y su calor específico (C_e). En el inciso **(b)** debemos calcular la capacidad calorífica molar (capacidad calorífica por mol, C_m) del agua, a partir de su calor específico (capacidad calorífica por gramo).

Estrategia: **(a)** Dado m, y ΔT, podemos calcular la cantidad de calor, q, por medio de la ecuación 5.22. **(b)** Podemos utilizar la masa molar del agua y el análisis dimensional para convertir la capacidad calorífica por gramo a capacidad calorífica por mol.

Resolución:

(a) El agua experimenta un cambio de temperatura de

$$\Delta T = 98\ °C - 22\ °C = 76\ °C = 76\ K$$

Utilizando la ecuación 5.22, tenemos

$$q = C \times m \times \Delta T$$
$$= (4.18\ J/g\text{-}K)(250\ g)(76\ K) = 7.9 \times 10^4\ J$$

(b) La capacidad calorífica molar es la capacidad calorífica de un mol de sustancia. Utilizando los pesos atómicos del hidrógeno y el oxígeno, tenemos

$$1\ mol\ H_2O = 18.0\ g\ H_2O$$

A partir del calor específico dado en el inciso 8a), tenemos

$$C_m = \left(4.18\ \frac{J}{g\text{-}K}\right)\left(\frac{18.0\ g}{1\ mol}\right) = 75.2\ J/mol\text{-}K$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) En algunas casas con calefacción solar, se utilizan grandes lechos de roca para el almacenamiento de calor. Suponga que el calor específico de las rocas es de 0.82 J/g-K. Calcule la cantidad de calor absorbida por 50.0 kg de rocas, si su temperatura aumenta en 12.0 °C. **(b)** ¿Qué cambio de temperatura experimentarían estas rocas, si emitieran 450 kJ de calor?

Respuestas: **(a)** 4.9 × 105 J, **(b)** Una disminución de 11 K = 11 °C.

▲ **Figura 5.17 Calorímetro del tipo de vasos de café.** Aparato sencillo que se utiliza para medir el calor que acompaña a las reacciones a presión constante.

Calorimetría a presión constante

Las técnicas y equipo empleado en calorimetría dependen de la naturaleza del proceso en estudio. Para muchas reacciones, tal como las que ocurren en disolución, es fácil controlar la presión y medir directamente el ΔH. (Recuerde que $\Delta H = q_P$). Aunque los calorímetros utilizados para trabajos muy precisos son instrumentos de precisión, un calorímetro muy sencillo es el del tipo de "vasos de café", como el que muestra la figura 5.17 ◄, se utiliza con frecuencia en laboratorios de química general para ilustrar los principios de la calorimetría. Debido a que el calorímetro no está sellado, la reacción ocurre bajo la presión constante de la atmósfera.

En este caso, no hay una barrera física entre el sistema y el entorno. Los reactivos y productos de la reacción son el sistema, y el agua en la que se disuelven y el calorímetro forman parte del entorno. Si asumimos que el calorímetro evita perfectamente la ganancia o pérdida de calor de la disolución, el calor ganado por la disolución debe producirse por la reacción química en estudio. En otras palabras, el calor producido por la reacción, q_{rxn}, es completamente absorbido por la disolución, y no escapa del calorímetro. (También suponemos que el calorímetro mismo no absorbe el calor. En el caso del calorímetro del tipo de vasos de café, ésta es una aproximación razonable ya que el calorímetro tiene una conductividad térmica y una capacidad calorífica muy bajas). En una reacción exotérmica, el calor lo "pierde" la reacción y lo "gana" la disolución, por lo que la temperatura de la disolución aumenta. Lo opuesto ocurre en una reacción endotérmica. El calor ganado por la disolución, q_{disoln}, es por lo tanto igual en magnitud al q_{rxn}, pero opuesto en signo: $q_{disoln} = -q_{rxn}$. El valor de q_{disoln} se calcula fácilmente a partir de la masa de la disolución, su calor específico, y el cambio de temperatura:

$$q_{disoln} = (\text{calor específico de la disolución}) \times (\text{gramos de disolución}) \times \Delta T = -q_{rxn} \qquad [5.23]$$

En disoluciones acuosas diluidas, el calor específico de la disolución será aproximadamente el mismo que el del agua, 4.18 J/g-K.

La ecuación 5.23 nos permite calcular el q_{rxn} a partir del cambio de temperatura de la disolución en la que ocurre la reacción. Un incremento de temperatura ($\Delta T > 0$) significa que la reacción es exotérmica ($q_{rxn} < 0$).

PIÉNSELO UN POCO

(a) ¿Cómo se relacionan los cambios de energía de un sistema y su entorno? **(b)** ¿Cómo se relaciona el calor ganado o perdido por un sistema con el calor ganado o perdido por su entorno?

EJERCICIO RESUELTO 5.6 | **Cómo medir el ΔH utilizando un calorímetro del tipo de vasos de café**

Cuando un estudiante mezcla 50 mL de HCl 1.0 *M* y 50 mL de NaOH 1.0 *M* en un calorímetro del tipo de vasos de café, la temperatura de la disolución resultante se eleva de 21.0 a 27.5 °C. Calcule el cambio de entalpía para la reacción en kJ/mol de HCl, suponiendo que el calorímetro pierde sólo una cantidad insignificante de calor, que el volumen total de la disolución es de 100 mL, que su densidad es 1.0 g/mL y que su calor específico es 4.18 J/g-K.

SOLUCIÓN

Análisis: Mezclar disoluciones de HCl y NaOH da como resultado una reacción ácido-base:

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow H_2O(l) + NaCl(ac)$$

Necesitamos calcular el calor producido por mol de HCl, dado el incremento de temperatura de la disolución, el número de moles de HCl y NaOH involucrado, y la densidad y calor específico de la disolución.

Estrategia: El calor total producido puede calcularse utilizando la ecuación 5.23. El número de moles de HCl consumido en la reacción debe calcularse a partir del volumen y molaridad de esta sustancia, y después utilizar esta cantidad para determinar el calor producido por mol de HCl.

Resolución:

Como el volumen total de la disolución es de 100 mL, su masa es	$(100 \text{ mL})(1.0 \text{ g/mL}) = 100 \text{ g}$
El cambio de temperatura es	$\Delta T = 27.5\ °C - 21.0\ °C = 6.5\ °C = 6.5 \text{ K}$
Si utilizamos la ecuación 5.23, tenemos	$q_{rxn} = -C_e \times m \times \Delta T$ $= -(4.18 \text{ J/g-K})(100 \text{ g})(6.5 \text{ K}) = -2.7 \times 10^3 \text{ J} = -2.7 \text{ kJ}$
Debido a que el proceso ocurre a presión constante,	$\Delta H = q_P = -2.7 \text{ kJ}$
Para expresar el cambio de entalpía en base molar, utilizamos el hecho de que el número de moles de HCl está dado por el producto de los respectivos volúmenes de la disolución (50 mL = 0.050 L) y las concentraciones (1.0 M = 1.0 mol/L):	$(0.050 \text{ L})(1.0 \text{ mol/L}) = 0.050 \text{ mol}$
Por lo tanto, el cambio de entalpía por mol de HCl es	$\Delta H = -2.7 \text{ kJ}/0.050 \text{ mol} = -54 \text{ kJ/mol}$

Comprobación: ΔH es negativo (exotérmico), lo que se espera de la reacción de un ácido con una base, y que es evidente por el hecho de que la reacción ocasiona que la temperatura de la disolución aumente. La magnitud molar del calor producido, parece razonable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Cuando se mezclan 50.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 M y 50.0 mL de HCl 0.100 M en un calorímetro a presión constante, la temperatura de la mezcla aumenta de 22.30 a 23.11 °C. El aumento de temperatura se debe a la siguiente reacción:

$$AgNO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow AgCl(s) + HNO_3(ac)$$

Calcule el ΔH para esta reacción en kJ/mol de $AgNO_3$, suponiendo que la disolución combinada tiene una masa de 100.0 g y un calor específico de 4.18 J/g °C.

Respuesta: $-68{,}000$ J/mol $= -68$ kJ/mol.

Bomba calorimétrica (calorimetría a volumen constante)

Uno de los tipos de reacción más importante, estudiado mediante la calorimetría es la combustión, en la que un compuesto (por lo general uno orgánico) reacciona completamente con oxígeno en exceso. ∞ (Sección 3.2) Es más conveniente estudiar las reacciones de combustión utilizando una **bomba calorimétrica**, un dispositivo que aparece esquemáticamente en la figura 5.18 ▸. La sustancia por estudiar se coloca en una pequeña taza dentro de un recipiente hermético llamado *bomba*. La bomba, la cual está diseñada para soportar altas presiones; tiene una válvula de entrada para agregar oxígeno, y contactos eléctricos para iniciar la combustión. Una vez que la muestra se coloca en la bomba, ésta se sella y se presuriza con oxígeno. Después se coloca en el calorímetro, el cual es básicamente un recipiente aislado, que se cubre con una cantidad exactamente medida de agua. Cuando todos los componentes que se encuentran en el calorímetro llegan a la misma temperatura, la reacción de combustión es iniciada por el paso de una corriente eléctrica a través de un delgado alambre que está en contacto con la muestra. Cuando el alambre se calienta lo suficiente, la muestra se enciende.

▲ **Figura 5.18** **Bomba calorimétrica.** Este dispositivo se utiliza para medir el calor que acompaña a una reacción de combustión a volumen constante.

Cuando la reacción de combustión ocurre, se libera calor. Este calor es absorbido por el contenido del calorímetro, lo que ocasiona un aumento en la temperatura del agua. Esta temperatura se mide cuidadosamente antes y después de la reacción, cuando el contenido del calorímetro ha alcanzado una temperatura uniforme.

Para calcular el calor de combustión a partir del incremento de temperatura medido en la bomba calorimétrica, debemos saber la capacidad calorífica total del calorímetro, C_{cal}. Esta cantidad se determina quemando una muestra que libere una cantidad conocida de calor, y midiendo el cambio de temperatura resultante. Por ejemplo, la combustión de 1 g exacto de ácido benzoico, C_6H_5COOH, en una bomba calorimétrica produce 26.38 kJ de calor. Suponga que 1.00 g de ácido benzoico se quema en un calorímetro, y éste aumenta la temperatura en 4.857 °C. La capacidad calorífica del calorímetro entonces está dada por $C_{cal} = 26.38 \text{ kJ}/4.857\ °C = 5.431$ kJ/°C. Una vez que sabemos el valor de C_{cal}, podemos medir los cambios de temperatura producidos por otras reacciones, y a partir de éstas podemos calcular el calor liberado en la reacción, q_{rxn}:

$$q_{rxn} = -C_{cal} \times \Delta T \qquad [5.24]$$

EJERCICIO RESUELTO 5.7 | **Medición del q_{rxn} mediante una bomba calorimétrica**

La metilhidracina (CH_6N_2) se utiliza como combustible líquido para cohetes. La combustión de la metilhidracina con oxígeno produce $N_2(g)$, $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$:

$$2\,CH_6N_2(l) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + 2\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

Cuando 4.00 g de metilhidracina se queman en una bomba calorimétrica, la temperatura del calorímetro aumenta de 25.00 a 39.50 °C. En un experimento independiente, se determinó que la capacidad calorífica del calorímetro es 7.794 kJ/°C. Calcule el calor de la reacción de combustión de un mol de CH_6N_2.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con el cambio de temperatura y la capacidad calorífica total del calorímetro. También tenemos la cantidad de reactivo quemado. Nuestro objetivo es calcular el cambio de entalpía por mol para el reactivo en combustión.

Estrategia: Primero calculamos el calor liberado en la combustión de la muestra de 4.00 g. Después convertiremos este calor a una cantidad molar.

Resolución:

Para la combustión de 4.00 g de una muestra de metilhidracina, el cambio de temperatura del calorímetro es

$$\Delta T = (39.50\ °C - 25.00\ °C) = 14.50\ °C$$

Podemos utilizar ΔT y el valor de C_{cal} para calcular el calor de reacción (Ecuación 5.24):

$$q_{rxn} = -C_{cal} \times \Delta T = -(7.794\ kJ/°C)(14.50\ °C) = -113.0\ kJ$$

Podemos convertir fácilmente este valor al calor de reacción para un mol de CH_6N_2:

$$\left(\frac{-113.0\ kJ}{4.00\ g\ CH_6N_2}\right) \times \left(\frac{46.1\ g\ CH_6N_2}{1\ mol\ CH_6N_2}\right) = -1.30 \times 10^3\ kJ/mol\ CH_6N_2$$

Comprobación: Las unidades se cancelan adecuadamente, y el signo de la respuesta es negativo, como debe ser en una reacción exotérmica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra de 0.5865 g de ácido láctico ($HC_3H_5O_3$) se quema en un calorímetro cuya capacidad calorífica es 4.812 kJ/°C. La temperatura aumenta de 23.10 a 24.95 °C. Calcule el calor de combustión del ácido láctico **(a)** por gramo, y **(b)** por mol.

Respuestas: **(a)** –15.2 kJ/g, **(b)** –1370 kJ/mol.

Debido a que las reacciones en una bomba calorimétrica se llevan a cabo bajo condiciones de volumen constante, el calor transferido corresponde al cambio de energía interna, ΔE, y no al cambio de entalpía, ΔH (Ecuación 5.14). Sin embargo, para la mayoría de las reacciones, la diferencia entre ΔE y ΔH es muy pequeña. Para la reacción que explicamos en el Ejercicio resuelto 5.7, por ejemplo, la diferencia entre ΔE y ΔH es de aproximadamente 1 kJ/mol, una diferencia de menos del 0.1%. Es posible corregir los cambios de calor medidos para obtener valores de ΔH, y éstos forman la base de las tablas de cambio de entalpía que veremos en las siguientes secciones. Sin embargo, no es necesario ocuparnos de cómo se realizan estas pequeñas correcciones.

5.6 LEY DE HESS

Se han medido y tabulado muchas entalpías de reacción. En esta sección y en la siguiente veremos que frecuentemente es posible calcular el ΔH de una reacción, a partir de los valores tabulados del ΔH de otras reacciones. Por lo tanto, no es necesario realizar mediciones calorimétricas para todas las reacciones.

Como la entalpía es una función de estado, el cambio de entalpía, ΔH, asociado con cualquier proceso químico sólo depende de la cantidad de materia que experimenta un cambio, y de la naturaleza del estado inicial de los reactivos y del estado final de los productos. Esto significa que, ya sea que una cierta reacción se lleve a cabo en una o en varias etapas, la suma de los cambios de entalpía asociados con las etapas individuales, debe ser la misma que el cambio de entalpía asociado con el proceso de una sola etapa. Como un ejemplo, podemos considerar que la combustión del gas metano, $CH_4(g)$, para formar $CO_2(g)$ y agua líquida, puede

La química y la vida REGULACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL CUERPO HUMANO

Para la mayoría de nosotros, la pregunta "¿tienes fiebre?" fue uno de nuestros primeros contactos con el diagnóstico médico. De hecho, una desviación en la temperatura corporal de tan sólo unos cuantos grados, indica que algo anda mal. Es probable que en el laboratorio haya intentado mantener una disolución a temperatura constante, sólo para descubrir lo difícil que esto puede ser. Sin embargo, nuestro cuerpo logra mantener una temperatura casi constante, a pesar de las diversas variaciones del clima, de los niveles de actividad física y de los periodos de alta actividad metabólica (como después de una comida). ¿Cómo logra el cuerpo humano realizar esta tarea, y cómo se relaciona con algunos temas que hemos analizado en este capítulo?

Mantener una temperatura casi constante es una de las funciones fisiológicas primarias del cuerpo humano. La temperatura corporal normal en general se encuentra en el intervalo de los 35.8 a 37.2 °C (96.5–99 °F). Este reducido intervalo de temperatura es esencial para el buen funcionamiento de los músculos, y para controlar la velocidad de las reacciones bioquímicas del cuerpo. En el capítulo 14 aprenderá más acerca de los efectos de la temperatura sobre las velocidades de reacción.

Una parte del tallo encefálico humano, llamado *hipotálamo*, regula la temperatura. El hipotálamo actúa como un termostato para la temperatura corporal. Cuando esta temperatura se eleva por arriba del límite superior del intervalo normal, el hipotálamo acciona mecanismos para bajar la temperatura. De igual manera acciona mecanismos para elevar la temperatura, si la temperatura corporal desciende demasiado.

Para comprender cualitativamente cómo operan los mecanismos de calentamiento y enfriamiento del cuerpo, podemos ver al cuerpo como un sistema termodinámico. El cuerpo aumenta su contenido de energía interna mediante la ingesta de alimentos del entorno. ∞ (Sección 5.8) Los alimentos, como la glucosa ($C_6H_{12}O_6$), se metabolizan en un proceso que es esencialmente una oxidación controlada de CO_2 y H_2O:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -2803 \text{ kJ}$$

Aproximadamente el 40% de la energía producida, se utiliza en última instancia para realizar trabajo en forma de contracciones musculares y de actividad celular nerviosa. La energía restante se libera como calor, parte del cual se utiliza para mantener la temperatura corporal. Cuando el cuerpo produce demasiado calor, como en ocasiones sucede cuando se realiza un ejercicio físico intenso, éste disipa el exceso hacia el entorno.

El calor se transfiere del cuerpo hacia el entorno primordialmente por *radiación*, *convección* y *evaporación*. La radiación es la pérdida directa de calor del cuerpo hacia un entorno más frío, de manera parecida a como una estufa irradia calor hacia su entorno. La convección es la pérdida de calor en virtud del calentamiento del aire que está en contacto con el cuerpo. El aire calentado se eleva y es sustituido por aire más frío, y el proceso continúa. La ropa térmica, la cual generalmente consiste en capas de material aislante con "aire muerto" entre ellas, disminuye la pérdida de calor por convección en un clima frío. El enfriamiento por evaporación ocurre cuando las glándulas sudoríparas provocan la transpiración en la superficie de la piel. Se elimina calor del cuerpo cuando el sudor se evapora hacia el entorno. El sudor es básicamente agua, por lo que el proceso involucrado es la conversión endotérmica de agua líquida en vapor de agua:

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = +44.0 \text{ kJ}$$

La velocidad con que ocurre el enfriamiento por evaporación disminuye conforme se incrementa la humedad atmosférica, por lo que mucha gente parece más sudorosa y sentirse más incómoda en días calientes y húmedos.

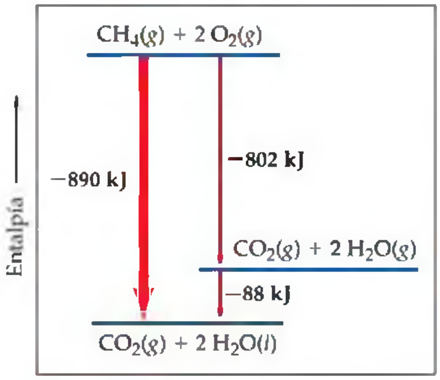
Cuando el hipotálamo percibe que la temperatura corporal se ha elevado demasiado, éste aumenta la pérdida de calor del cuerpo de dos formas principales. Primero, incrementa el flujo de sangre cerca de la superficie de la piel, lo que permite que aumente el enfriamiento por radiación y convección. El aspecto "sonrojado" de una persona acalorada es el resultado de este incremento de flujo sanguíneo por debajo de la superficie de la piel. Segundo, el hipotálamo estimula la secreción de sudor de las glándulas sudoríparas, lo cual aumenta el enfriamiento por evaporación. Durante los periodos de actividad extrema, la cantidad de líquido secretado en la transpiración puede ser tan elevado como de 2 a 4 litros por hora. Como resultado, el cuerpo debe reabastecerse de agua durante estos periodos (Figura 5.19 ▼). Si el cuerpo pierde demasiado fluido a través de la transpiración, no será capaz de autoenfriarse y el volumen de sangre disminuirá, lo que puede provocar *agotamiento por calor* o algo más serio y potencialmente fatal como un *golpe de calor*, durante el cual la temperatura corporal puede elevarse entre 41 y 45 °C (106–113 °F). Por otra parte, reabastecer al cuerpo de agua sin reabastecerlo de los electrolitos perdidos durante la traspiración, también puede provocar serios problemas como los que señalamos en el cuadro "La química y la vida" de la sección 4.5.

Cuando la temperatura corporal desciende demasiado, el hipotálamo disminuye el flujo de sangre hacia la superficie de la piel, con lo que disminuye la pérdida de calor. También acciona pequeñas contracciones involuntarias de los músculos; las reacciones bioquímicas que generan la energía para hacer este trabajo también generan más calentamiento del cuerpo. Cuando estas contracciones se vuelven suficientemente prolongadas, como cuando sentimos escalofrío, el cuerpo *tirita*. Si el cuerpo no es capaz de mantener una temperatura por arriba de los 35 °C (95 °F), puede presentarse una condición muy peligrosa llamada *hipotermia*.

▲ **Figura 5.19 Maratonista bebiendo agua.** Los corredores deben reponer continuamente el agua que su cuerpo pierde a través de la transpiración.

considerarse que ocurre en dos etapas: (1) la combustión de $CH_4(g)$ para formar $CO_2(g)$ y vapor de agua, $H_2O(g)$, y (2) la condensación del vapor de agua para formar agua líquida, $H_2O(l)$. El cambio de entalpía de todo el proceso es simplemente la suma de los cambios de entalpía de las dos etapas:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -802 \text{ kJ}$$
$$\text{(Sumar)} \qquad 2\,H_2O(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -\ 88 \text{ kJ}$$
$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) + 2\,H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -890 \text{ kJ}$$



▲ **Figura 5.20 Diagrama de entalpía que compara un proceso de una etapa con uno de dos etapas para una reacción.** El cambio de entalpía de la reacción directa del lado izquierdo, es igual a la suma de las dos etapas de la derecha. Es decir, el ΔH de la reacción completa es igual a la suma de los valores de ΔH de las dos etapas que se muestran.

La ecuación neta es

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = 2890 \text{ kJ}$$

Para obtener la ecuación neta, la suma de los reactivos de las dos ecuaciones se coloca de un lado de la flecha, y la suma de los productos del otro lado. Debido a que 2 $H_2O(g)$ aparece en ambos lados, puede cancelarse como una cantidad algebraica que aparece en ambos lados de un signo de igual. La figura 5.20 ◀ compara la reacción de dos etapas con la reacción directa.

La **ley de Hess** establece que *si una reacción se realiza en varias etapas, el* ΔH *de la reacción completa será igual a la suma de los cambios de entalpía de las etapas individuales.* El cambio de entalpía global del proceso es independiente del número de etapas, o de la naturaleza particular de la trayectoria que siga la reacción. Este principio es una consecuencia del hecho de que la entalpía es una función de estado y, por lo tanto, ΔH es independiente de la trayectoria entre los estados inicial y final. Entonces, podemos calcular el ΔH de cualquier proceso, siempre y cuando encontremos una trayectoria para la cual se conozca el ΔH de cada etapa. Esto significa que un número relativamente pequeño de mediciones experimentales puede utilizarse para calcular el ΔH de un gran número de reacciones diferentes.

La ley de Hess es un medio útil para calcular cambios de energía que son difíciles de medir directamente. Por ejemplo, es imposible medir directamente la entalpía de la combustión de carbono para formar monóxido de carbono. La combustión de 1 mol de carbono con 0.5 mol de O_2 produce tanto CO como CO_2, y deja parte del carbono sin reaccionar. Sin embargo, el carbono sólido y el monóxido de carbono pueden quemarse por completo en O_2 para producir CO_2. Podemos utilizar los cambios de entalpía de estas reacciones para calcular el calor de combustión de C a CO, como veremos en el Ejercicio resuelto 5.8.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué efecto tienen los siguientes cambios sobre el ΔH de una reacción **(a)** invertir la reacción, **(b)** multiplicar los coeficientes por 2?

EJERCICIO RESUELTO 5.8 | Uso de la ley de Hess para calcular el ΔH

La entalpía de reacción para la combustión de C en CO_2 es −393.5 kJ/mol de C, y la entalpía para la combustión de CO en CO_2 es −283.0 kJ/mol de CO:

$$(1) \qquad C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ}$$
$$(2) \qquad CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_2 = -283.0 \text{ kJ}$$

Utilizando estos datos, calcule la entalpía para la combustión de C en CO:

$$(3) \qquad C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H_3 = ?$$

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos dos ecuaciones termoquímicas, y nuestro objetivo es combinarlas de tal forma que obtengamos la tercera ecuación y su cambio de entalpía.

Estrategia: Utilizaremos la ley de Hess. Para hacerlo, primero observamos el número de moles de las sustancias entre los reactivos y productos de la ecuación objetivo, (3). Después manipulamos las ecuaciones (1) y (2) para obtener el mismo número de moles de estas sustancias, de tal manera que cuando se sumen las ecuaciones resultantes, obtengamos la ecuación objetivo. Al mismo tiempo, damos seguimiento a los cambios de entalpía, los cuales sumamos.

Resolución: Para utilizar las ecuaciones (1) y (2), las acomodamos de tal forma que el C(s) se encuentre del lado de los reactivos y el CO(g) del lado de los productos, como en la reacción objetivo, ecuación (3). Como la ecuación (1) tiene al C(s) como reactivo, podemos utilizar esa ecuación tal como está. Sin embargo, necesitamos invertir la ecuación (2), para que CO(g) sea un producto. Recuerde que cuando las reacciones se invierten, el signo de ΔH se invierte. Acomodamos las dos ecuaciones, de tal manera que puedan sumarse para obtener la ecuación deseada:

$$\begin{array}{lr} C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) & \Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ} \\ CO_2(g) \longrightarrow CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) & -\Delta H_2 = 283.0 \text{ kJ} \\ \hline C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) & \Delta H_3 = -110.5 \text{ kJ} \end{array}$$

Cuando sumamos las dos ecuaciones, el $CO_2(g)$ aparece en ambos lados de la flecha, y por lo tanto se cancela. De igual manera, el $\frac{1}{2}O_2(g)$ se elimina de cada lado.

Comentario: Algunas veces es útil añadir subíndices a los cambios de entalpía, como lo hemos hecho aquí, para dar seguimiento a las asociaciones entre las reacciones químicas y sus valores de ΔH.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El carbono se presenta en dos formas, grafito y diamante. La entalpía de la combustión del grafito es –393.5 kJ/mol, y la del diamante es –395.4 kJ/mol:

$$C(\textit{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_1 = -393.5 \text{ kJ}$$

$$C(\textit{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_2 = -395.4 \text{ kJ}$$

Calcule el ΔH para la conversión de grafito en diamante:

$$C(\textit{grafito}) \longrightarrow C(\textit{diamante}) \qquad \Delta H_3 = ?$$

Respuesta: $\Delta H_3 = +1.9$ kJ.

EJERCICIO RESUELTO 5.9 | Cómo utilizar tres ecuaciones con la ley de Hess para calcular ΔH

Calcule el ΔH para la reacción

$$2\,C(s) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g)$$

dadas las siguientes ecuaciones químicas y sus respectivos cambios de entalpía:

$$\begin{array}{lr} C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + H_2O(l) & \Delta H = -1299.6 \text{ kJ} \\ C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) & \Delta H = -393.5 \text{ kJ} \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) & \Delta H = -285.8 \text{ kJ} \end{array}$$

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos una ecuación química dada, y se nos pide calcular su ΔH, utilizando tres ecuaciones químicas y sus cambios de entalpía asociados.

Estrategia: Utilizaremos la ley de Hess, sumando las tres ecuaciones o sus inversas y las multiplicaremos por un coeficiente adecuado, de tal forma que cuando las sumemos, obtengamos la ecuación neta para la reacción de interés. Al mismo tiempo, daremos seguimiento a los valores del ΔH, invirtiendo su signo, si las reacciones se invirtieron, y multiplicándolos por los coeficientes empleados en las ecuaciones.

Resolución: Como la ecuación objetivo tiene al C_2H_2 como un producto, invertimos la primera ecuación; por lo tanto, el signo del ΔH cambia. La ecuación deseada tiene al 2 C(s) como reactivo, por lo que multiplicamos por 2 a la segunda ecuación y a su ΔH asociado. Debido a que la ecuación objetivo tiene al H_2 como un reactivo, mantenemos la tercera ecuación como está. Después sumamos las tres ecuaciones y sus cambios de entalpía, de acuerdo con la ley de Hess:

$$\begin{array}{lr} 2\,CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) & \Delta H = 1299.6 \text{ kJ} \\ 2\,C(s) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) & \Delta H = -787.0 \text{ kJ} \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) & \Delta H = -285.8 \text{ kJ} \\ \hline 2\,C(s) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) & \Delta H = 226.8 \text{ kJ} \end{array}$$

Cuando sumamos las ecuaciones, tenemos 2 CO_2, $\frac{5}{2}$ O_2 y H_2O, de ambos lados de la flecha. Éstos se cancelan al escribir la ecuación neta.

Comprobación: El procedimiento debe ser correcto, ya que obtuvimos la ecuación neta correcta. En casos como éste, debe regresar a las manipulaciones numéricas de los valores de ΔH, para asegurarse de que no cometió inadvertidamente errores con los signos.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

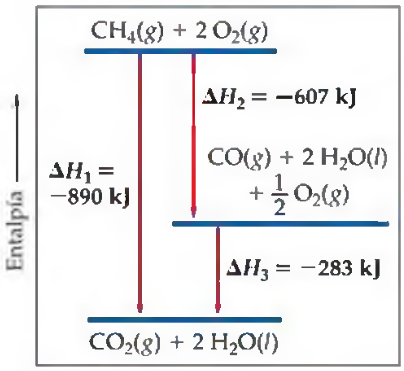
Calcule el ΔH para la reacción

$$NO(g) + O(g) \longrightarrow NO_2(g)$$

de acuerdo con la siguiente información:

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = -198.9 \text{ kJ}$$
$$O_3(g) \longrightarrow \tfrac{3}{2}O_2(g) \qquad \Delta H = -142.3 \text{ kJ}$$
$$O_2(g) \longrightarrow 2\,O(g) \qquad \Delta H = 495.0 \text{ kJ}$$

Respuesta: -304.1 kJ.



▲ **Figura 5.21 Un diagrama de entalpía que ilustra la ley de Hess.** Como H es una función de estado, el cambio de entalpía para la combustión de 1 mol de CH_4 es independiente de si la reacción ocurre en una o más etapas: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

El punto clave de estos ejemplos es que la H es una función de estado, por lo que *para un conjunto particular de reactivos y productos, ΔH es el mismo independientemente de si la reacción ocurre en una etapa o en varias*. Por ejemplo, considere la reacción del metano (CH_4) y el oxígeno (O_2) para formar CO_2 y H_2O. Podemos visualizar que la reacción forma CO_2 de manera directa, o con la formación inicial de CO, el cual después hace combustión para formar CO_2. Estas dos trayectorias se comparan en la figura 5.21 ◄. Como H es una función de estado, ambas trayectorias *deben* producir el mismo valor de ΔH. En el diagrama de entalpía, eso significa $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

5.7 ENTALPÍAS DE FORMACIÓN

Utilizando los métodos que acabamos de explicar, podemos calcular los cambios de entalpía para una gran cantidad de reacciones, a partir de los valores tabulados de ΔH. Muchos datos experimentales se tabulan según el tipo de proceso. Por ejemplo, existen tablas muy amplias de *entalpías de vaporización* (ΔH para convertir líquidos a gases), *entalpías de fusión* (ΔH para fusión de sólidos), *entalpías de combustión* (ΔH para la combustión de una sustancia en oxígeno), y así sucesivamente. Un proceso particularmente importante que se utiliza para tabular datos termodinámicos es la formación de un compuesto a partir de sus elementos constituyentes. El cambio de entalpía asociado con este proceso, se conoce como **entalpía de formación** (o *calor de formación*) y se denota como ΔH_f, donde el subíndice f indica que la sustancia se ha *formado* a partir de sus elementos componentes.

La magnitud de cualquier cambio de entalpía depende de las condiciones de temperatura, presión y estado (gas, líquido o forma sólida cristalina) de los reactivos y productos. Para comparar las entalpías de diferentes reacciones, debemos definir un conjunto de condiciones, conocido como *estado estándar*, en el que se tabulan la mayoría de las entalpías. El estado estándar de una sustancia es su forma pura a presión atmosférica (1 atm; ∞ Section 10.2) y la temperatura de interés, la cual generalmente se elige como 298 K (25 °C).* El **cambio de entalpía estándar** de una reacción se define como el cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. Denotamos el cambio de entalpía estándar como $\Delta H°$, donde el superíndice ° indica condiciones de estado estándar.

**La definición del estado estándar para los gases ha cambiado a 1 bar (1 atm = 1.013 bar), una presión ligeramente más baja que el valor de 1 atm que se utiliza para los datos de este libro. En la mayoría de los casos, este cambio representa una diferencia mínima en los cambios estándar.*

La **entalpía de formación estándar** de un compuesto, ΔH_f°, es el cambio de entalpía de una reacción que forma un mol de un compuesto a partir de sus elementos, con todas las sustancias en sus estados estándar:

$$\text{elementos (en estado estándar)} \longrightarrow \text{compuesto (en estado estándar)} \qquad \Delta H_f^\circ$$

Generalmente reportamos valores de ΔH_f° a 298 K. Si un elemento existe en más de una forma bajo condiciones estándar, la forma más estable del elemento es el que normalmente se utiliza para la reacción de formación. Por ejemplo, la entalpía de formación estándar del etanol, C_2H_5OH, es el cambio de entalpía de la siguiente reacción:

$$2\,C(\textit{grafito}) + 3\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(l) \quad \Delta H_f^\circ = -277.7\text{ kJ} \qquad [5.25]$$

La fuente elemental de oxígeno es O_2, no O ni O_3, porque el O_2 es la forma estable del oxígeno a 298 K y presión atmosférica estándar. De modo similar, la fuente elemental del carbono es el grafito y no el diamante, porque el grafito es más estable (menor energía) a 298 K y a presión atmosférica estándar (vea el ejercicio de práctica 5.8). De igual manera, la forma más estable del hidrógeno, bajo condiciones estándar es el $H_2(g)$, por lo que se utiliza como la fuente del hidrógeno en la ecuación 5.25.

La estequiometría de las reacciones de formación siempre indica que se produce un mol de la sustancia deseada, como en la ecuación 5.25. Como resultado, las entalpías de formación se reportan en kJ/mol de la sustancia en formación. En la tabla 5.3 ▼ aparecen muchas entalpías de formación estándar, y en el apéndice C se muestra una tabla más completa.

Por definición, *la entalpía de formación estándar de la forma más estable de cualquier elemento es cero*, porque no se necesita una reacción de formación cuando el elemento ya se encuentra en su estado estándar. Por lo tanto, los valores de ΔH_f° para el C(*grafito*), $H_2(g)$, $O_2(g)$ y los estados estándar de otros elementos son cero, por definición.

PIÉNSELO UN POCO

En la tabla 5.3, la entalpía de formación estándar del $C_2H_2(g)$ aparece como 226.7 kJ/mol. Escriba la ecuación termoquímica asociada con el ΔH_f° de esta sustancia.

TABLA 5.3 ■ Entalpías de formación estándar, ΔH_f° a 298 K

Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
Acetileno	$C_2H_2(g)$	226.7	Cloruro de hidrógeno	$HCl(g)$	−92.30
Amoniaco	$NH_3(g)$	−46.19	Fluoruro de hidrógeno	$HF(g)$	−268.60
Benceno	$C_6H_6(l)$	49.0	Yoduro de hidrógeno	$HI(g)$	25.9
Carbonato de calcio	$CaCO_3(s)$	−1207.1	Metano	$CH_4(g)$	−74.80
Óxido de calcio	$CaO(s)$	−635.5	Metanol	$CH_3OH(l)$	−238.6
Dióxido de carbono	$CO_2(g)$	−393.5	Propano	$C_3H_8(g)$	−103.85
Monóxido de carbono	$CO(g)$	−110.5	Cloruro de plata	$AgCl(s)$	−127.0
Diamante	$C(s)$	1.88	Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3(s)$	−947.7
Etano	$C_2H_6(g)$	−84.68	Carbonato de sodio	$Na_2CO_3(s)$	−1130.9
Etanol	$C_2H_5OH(l)$	−277.7	Cloruro de sodio	$NaCl(s)$	−410.9
Etileno	$C_2H_4(g)$	52.30	Sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	−2221
Glucosa	$C_6H_{12}O_6(s)$	−1273	Agua	$H_2O(l)$	−285.8
Bromuro de hidrógeno	$HBr(g)$	−36.23	Vapor de agua	$H_2O(g)$	−241.8

EJERCICIO RESUELTO 5.10 | **Identificación de ecuaciones asociadas con entalpías de formación**

¿Para cuál de las siguientes reacciones a 25 °C el cambio de entalpía representaría una entalpía de formación estándar? Para las que no, ¿qué cambios se necesitan en la ecuación cuyo ΔH es una entalpía de formación?

(a) $2\,Na(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Na_2O(s)$

(b) $2\,K(l) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,KCl(s)$

(c) $C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 6\,C(\textit{diamante}) + 6\,H_2(g) + 3\,O_2(g)$

SOLUCIÓN

Análisis: La entalpía de formación estándar está representada por una reacción en la que cada reactivo es un elemento en su estado estándar, y el producto es un mol del compuesto.

Estrategia: Necesitamos analizar cada ecuación para determinar, primero, si la reacción es una en la que se forma un mol de sustancia a partir de los elementos. Después, necesitamos determinar si los elementos reactivos se encuentran en sus estados estándar.

Resolución: En (a), se forma 1 mol de Na_2O a partir de los elementos sodio y oxígeno en sus estados adecuados, Na sólido y O_2 gaseoso, respectivamente. Por lo tanto, el cambio de entalpía de la reacción (a) corresponde a la entalpía de formación estándar.

En (b), el potasio aparece como un líquido. Debe cambiarse a la forma sólida, es decir, a su estado estándar a temperatura ambiente. Además, se forman dos moles de producto, por lo que el cambio de entalpía de la reacción como está escrita, es el doble de la entalpía de formación estándar del $KCl(s)$. La ecuación para la reacción de formación de 1 mol de $KCl(s)$ es

$$K(s) + \frac{1}{2}Cl(g) \longrightarrow KCl(s)$$

La reacción (c) no forma una sustancia a partir de sus elementos; sino que una sustancia se descompone en sus elementos, por lo que esta reacción debe invertirse. Después, el elemento carbono está dado como diamante, mientras que el grafito es el estado estándar del carbono a temperatura ambiente y 1 atm de presión. La ecuación que representa correctamente a la entalpía de formación de la glucosa a partir de sus elementos, es

$$6\,C(\textit{grafito}) + 6\,H_2(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación correspondiente a la entalpía de formación estándar del tetracloruro de carbono líquido (CCl_4).
Respuesta: $C(\textit{grafito}) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l)$.

Cómo utilizar las entalpías de formación para calcular las entalpías de reacción

Las tabulaciones del ΔH_f°, como las de la tabla 5.3 y el apéndice C, tienen muchos usos importantes. Como veremos en esta sección, podemos utilizar la ley de Hess para calcular el cambio de entalpía estándar para cualquier reacción para la que conozcamos los valores de ΔH_f° de todos los reactivos y productos. Por ejemplo, considere la combustión de gas propano, $C_3H_8(g)$, con oxígeno, para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ bajo condiciones estándar:

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$$

Podemos escribir esta ecuación como la suma de las tres reacciones de formación:

$$C_3H_8(g) \longrightarrow 3\,C(s) + 4\,H_2(g) \qquad \Delta H_1 = -\Delta H_f^\circ[C_3H_8(g)] \qquad [5.26]$$

$$3\,C(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) \qquad \Delta H_2 = 3\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] \qquad [5.27]$$

$$4\,H_2(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H_3 = 4\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] \qquad [5.28]$$

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H_{rxn}^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \qquad [5.29]$$

A partir de la ley de Hess podemos escribir el cambio de entalpía estándar para la reacción global, ecuación 5.29, como la suma de los cambios de entalpía para el pro-

ceso de las ecuaciones 5.26 a 5.28. Después utilizamos los valores de la tabla 5.3 para calcular un valor numérico para el $\Delta H°$ de la reacción global:

$$\begin{aligned}\Delta H°_{rxn} &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -\Delta H°_f[C_3H_8(g)] + 3\Delta H°_f[CO_2(g)] + 4\Delta H°_f[H_2O(l)] \\ &= -(-103.85\ kJ) + 3(-393.5\ kJ) + 4(-285.8\ kJ) = -2219.9\ kJ\end{aligned} \quad [5.30]$$

Varios aspectos de este cálculo dependen de las pautas que explicamos en la sección 5.4.

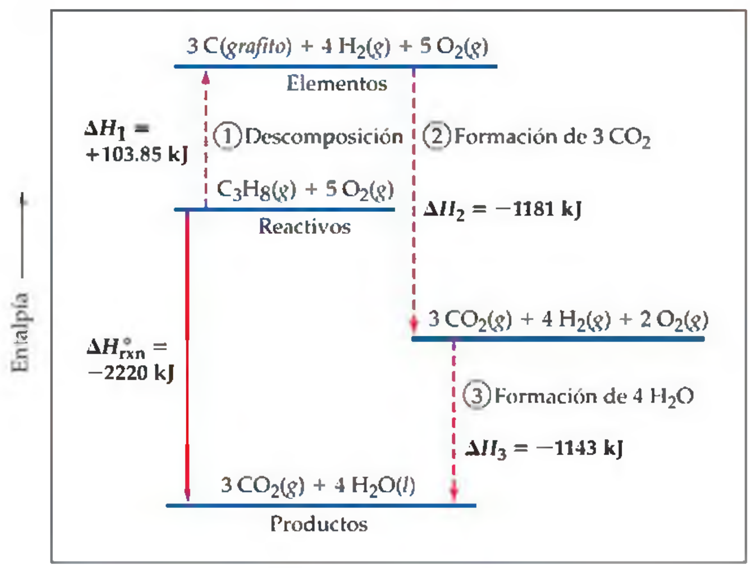
1. La ecuación 5.26 es la inversa de la reacción de formación de $C_3H_8(g)$, por lo que el cambio de entalpía de esta reacción es $-\Delta H°_f[C_3H_8(g)]$.
2. La ecuación 5.27 es la reacción de formación para 3 moles de $CO_2(g)$. Como la entalpía es una propiedad extensiva, el cambio de entalpía para esta etapa es $3\Delta H°_f[CO_2(g)]$. De modo similar, el cambio de entalpía para la ecuación 5.28 es $4\Delta H°_f[H_2O(l)]$. La reacción especifica que se produjo $H_2O(l)$, por lo que debemos tener cuidado de utilizar el valor de $\Delta H°_f$ para $H_2O(l)$ y no para $H_2O(g)$.
3. Asumimos que los coeficientes estequiométricos de la ecuación balanceada representan moles. Por lo tanto, para la ecuación 5.29, el valor $\Delta H°_{rxn} = -2220$ kJ representa al cambio de entalpía para la reacción de 1 mol de C_3H_8 y 5 moles de O_2, para formar 3 moles de CO_2 y 4 moles de H_2O. El producto del número de moles y el cambio de entalpía en kJ/mol tiene las unidades kJ: (numero de moles) × ($\Delta H°_f$ en kJ/mol) = kJ. Por lo tanto, reportamos al $\Delta H°_{rxn}$ en kJ.

La figura 5.22 ▼ representa un diagrama de entalpía para la ecuación 5.29, el cual muestra cómo puede dividirse en etapas las reacciones de formación.

Podemos dividir cualquier reacción en reacciones de formación, como lo hemos hecho aquí. Cuando lo hacemos, obtenemos el resultado general de que el cambio de entalpía estándar de una reacción es la suma de las entalpías de formación estándar de los productos, menos las entalpías de formación estándar de los reactivos:

$$\Delta H°_{rxn} = \Sigma n\Delta H°_f(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H°_f(\text{reactivos}) \quad [5.31]$$

El símbolo Σ (sigma) significa "la suma de", y n y m son los coeficientes estequiométricos de la ecuación química. El primer término de la ecuación 5.31 representa a las reacciones de formación de los productos, los cuales están escritos en la dirección "directa", es decir, elementos que reaccionan para formar productos. Este término es análogo a las ecuaciones 5.27 y 5.28 del ejemplo anterior. El segundo término representa la inversa de las reacciones de formación de los reactivos, como en la ecuación 5.26, que es por lo que los valores de $\Delta H°_f$ tienen un signo menos antes de ellos.



◀ **Figura 5.22 Diagrama de entalpía que relaciona el cambio de entalpía de una reacción con las entalpías de formación.** Para la combustión de gas propano, $C_3H_8(g)$, la reacción es $C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$. Podemos imaginar que esta reacción ocurre en tres etapas. Primero, el $C_3H_8(g)$ se descompone en sus elementos, por lo que $\Delta H_1 = \Delta H°_f[C_3H_8(g)]$. Segundo, se forman 3 moles de $CO_2(g)$, por lo que $\Delta H_2 = 3\Delta H°_f[CO_2(g)]$. Por último, se forman 4 moles de $H_2O(l)$, por lo que $\Delta H_3 = 4\Delta H°_f[H_2O(l)]$. La ley de Hess nos indica que $\Delta H°_{rxn} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$. Este mismo resultado está dado por la ecuación 5.31, ya que $\Delta H°_f[O_2(g)] = 0$.

EJERCICIO RESUELTO 5.11 | **Cómo calcular una entalpía de reacción a partir de las entalpías de formación**

(a) Calcule el cambio de entalpía estándar para la combustión de 1 mol de benceno, $C_6H_6(l)$, para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. **(b)** Compare la cantidad de calor producido por la combustión de 1.00 g de propano con el producido por 1.00 g de benceno.

SOLUCIÓN

Análisis: (a) Tenemos una reacción [la combustión de C_6H_6 para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$] y se nos pide calcular su cambio de entalpía estándar, $\Delta H°$. (b) Después necesitamos comparar la cantidad de calor producido por la combustión de 1.00 g de C_6H_6 con el producido por 1.00 g de C_3H_8, cuya combustión vimos antes en el texto. (Vea las ecuaciones 5.29 y 5.30).

Estrategia: (a) Necesitamos escribir la ecuación balanceada para la combustión de C_6H_6; después, ubicar los valores de $\Delta H_f°$ en el apéndice C o en la tabla 5.3, y aplicar la ecuación 5.31 para calcular el cambio de entalpía de la reacción. (b) Utilizamos la masa molar del C_6H_6 para modificar el cambio de entalpía por mol a cambio de entalpía por gramo. De modo similar utilizamos la masa molar del C_3H_8 y el cambio de entalpía por mol que calculamos antes en el texto, para calcular el cambio de entalpía por gramo de esa sustancia.

Resolución:

(a) Sabemos que una reacción de combustión involucra al $O_2(g)$ como un reactivo. Por lo tanto, la ecuación balanceada para la reacción de combustión de 1 mol de $C_6H_6(l)$ es

$$C_6H_6(l) + \tfrac{15}{2}O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

Podemos calcular el $\Delta H°$ para esta reacción, utilizando la ecuación 5.31 y los datos de la tabla 5.3. Recuerde multiplicar el valor de $\Delta H_f°$ de cada sustancia en la reacción, por el coeficiente estequiométrico de la sustancia. También recuerde que el $\Delta H_f° = 0$ para cualquier elemento en su forma más estable bajo condiciones estándar, por lo que el $\Delta H_f°[O_2(g)] = 0$

$$\begin{aligned}\Delta H°_{rxn} &= [6\Delta H_f°(CO_2) + 3\Delta H_f°(H_2O)] - [\Delta H_f°(C_6H_6) + \tfrac{15}{2}\Delta H_f°(O_2)]\\ &= [6(-393.5\text{ kJ}) + 3(-285.8\text{ kJ})] - \left[(49.0\text{ kJ}) + \tfrac{15}{2}(0\text{ kJ})\right]\\ &= (-2361 - 857.4 - 49.0)\text{ kJ}\\ &= -3267\text{ kJ}\end{aligned}$$

(b) A partir del ejemplo que trabajamos en el texto, $\Delta H° = -2220$ kJ para la combustión de 1 mol de propano. En el inciso (a) de este ejercicio, determinamos que $\Delta H° = -3267$ kJ para la combustión de 1 mol de benceno. Para determinar el calor de combustión por gramo de cada sustancia, utilizamos las masas molares para convertir moles a gramos:

$$C_3H_8(g): \quad (-2220\text{ kJ/mol})(1\text{ mol}/44.1\text{ g}) = -50.3\text{ kJ/g}$$

$$C_6H_6(l): \quad (-3267\text{ kJ/mol})(1\text{ mol}/78.1\text{ g}) = -41.8\text{ kJ/g}$$

Comentario: Tanto el propano como el benceno son hidrocarburos. Como una regla, la energía obtenida por la combustión de un gramo de un hidrocarburo se encuentra entre los 40 y 50 kJ.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando las entalpías de formación estándar que aparecen en la tabla 5.3, calcule el cambio de entalpía para la combustión de 1 mol de etanol:

$$C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$$

Respuesta: -1367 kJ.

EJERCICIO RESUELTO 5.12 | **Cálculo de una entalpía de formación utilizando una entalpía de reacción**

El cambio de entalpía estándar para la reacción

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

es 178.1 kJ. A partir de los valores de las entalpías de formación estándar de $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ dados en la tabla 5.3, calcule la entalpía de formación estándar del $CaCO_3(s)$.

SOLUCIÓN

Análisis: Necesitamos obtene $\Delta H_f°(CaCO_3)$.

Estrategia: Comenzamos escribiendo la expresión para el cambio de entalpía estándar para la reacción:

$$\Delta H°_{rxn} = [\Delta H_f°(CaO) + \Delta H_f°(CO_2)] - \Delta H_f°(CaCO_3)$$

Resolución: Al sustituir el valor dado de $\Delta H°_{rxn}$ y los valores de $\Delta H_f°$ de la tabla 5.3 o del apéndice C, tenemos

$$178.1\text{ kJ} = -635.5\text{ kJ} - 393.5\text{ kJ} - \Delta H_f°(CaCO_3)$$

Si resolvemos para $\Delta H_f°(CaCO_3)$, obtenemos

$$\Delta H_f°(CaCO_3) = -1207.1\text{ kJ/mol}$$

Comprobación: Esperábamos que la entalpía de formación de un sólido estable, como el carbonato de calcio, fuera negativo; y así fue.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

De acuerdo con el siguiente cambio de entalpía estándar, utilice las entalpías de formación estándar de la tabla 5.3 para calcular la entalpía de formación estándar del $CuO(s)$:

$$CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -129.7 \text{ kJ}$$

Respuesta: −156.1 kJ/mol.

5.8 ALIMENTOS Y COMBUSTIBLES

La mayoría de las reacciones químicas utilizadas para la producción de calor, son las reacciones de combustión. La energía liberada cuando un gramo de material hace combustión, con frecuencia se conoce como su **valor energético**. Aunque los valores energéticos representan el calor *liberado* en una reacción de combustión, los valores energéticos se reportan como números positivos. El valor energético de cualquier alimento o combustible puede medirse por medio de la calorimetría.

Alimentos

La mayor parte de la energía de nuestro cuerpo proviene de los carbohidratos y las grasas. Las formas de carbohidratos conocidos como almidones se degradan en los intestinos en forma de glucosa, $C_6H_{12}O_6$. La glucosa es soluble en la sangre, y en el cuerpo humano se conoce como azúcar de la sangre. Ésta es transportada por la sangre hacia las células, en donde reacciona con el O_2 en una serie de etapas, para finalmente producir $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ y energía:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2803 \text{ kJ}$$

La degradación de los carbohidratos es rápida, por lo que el cuerpo puede disponer rápidamente de su energía. Sin embargo, el cuerpo sólo almacena una cantidad muy pequeña de carbohidratos. El valor energético promedio de los carbohidratos es de 17 kJ/g (4 kcal/g).

Al igual que los carbohidratos, las grasas producen CO_2 y H_2O tanto en su metabolismo como en su combustión en una bomba calorimétrica. La reacción de triestearina, $C_{57}H_{110}O_6$, una grasa típica, es la siguiente:

$$2\,C_{57}H_{110}O_6(s) + 163\,O_2(g) \longrightarrow 114\,CO_2(g) + 110\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -75{,}520 \text{ kJ}$$

El cuerpo utiliza la energía química de los alimentos para mantener la temperatura corporal (vea el cuadro de "La química y la vida" de la sección 5.6), para contraer los músculos y para construir y reparar tejidos. Cualquier exceso de energía se almacena como grasa. Las grasas son idóneas para funcionar como la reserva de energía del cuerpo, por al menos dos razones: (1) son insolubles en agua, lo cual facilita su almacenamiento en el cuerpo; y (2) producen más energía por gramo que cualquier proteína o carbohidrato, lo que las hace fuentes eficientes de energía en cuanto a masa. El valor energético promedio de las grasas es de 38 kJ/g (9 kcal/g).

El metabolismo de proteínas en el cuerpo produce menos energía que su combustión en un calorímetro, ya que los productos son diferentes. Las proteínas contienen nitrógeno, el cual se libera en la bomba calorimétrica como N_2. En el cuerpo, este nitrógeno termina principalmente como urea, $(NH_2)_2CO$. El cuerpo utiliza las proteínas principalmente como materiales de construcción para las paredes de los órganos, piel, pelo, músculo, entre otros. En promedio, el metabolismo de proteínas produce 17 kJ/g (4 kcal/g), lo mismo que los carbohidratos.

La tabla 5.4 ▼ muestra los valores energéticos de una variedad de alimentos comunes. Las etiquetas de los alimentos empacados muestran las cantidades de carbohidratos, grasas y proteína que contienen en una porción promedio, así como la cantidad de energía que proporcionan por porción (Figura 5.23 ▶). La cantidad de energía que requiere nuestro cuerpo varía considerablemente de acuerdo con factores tales como el peso, edad y actividad muscular. Se requieren aproximadamente 100 kJ por kilogramo de peso corporal por día, para mantener el funcionamiento del cuerpo a un nivel mínimo. Una persona promedio de 70 kg (154 lb) gasta aproximadamente 800 kJ/h cuando realiza un trabajo ligero, como una caminata lenta o actividades ligeras de jardinería. Actividades intensas, como correr, requieren 2000 kJ/h o más. Cuando el valor energético, o el contenido calórico, de nuestros alimentos exceden la energía que gastamos, nuestro cuerpo almacena el excedente como grasa.

▲ **Figura 5.23 Etiquetas de alimentos procesados que muestran información nutricional.** Tales etiquetas nos proporcionan información sobre las cantidades de diferentes nutrientes, y el valor energético (valor calórico) de una porción promedio.

TABLA 5.4 ■ Composiciones y valores energéticos de algunos alimentos comunes

	Composición aproximada (% en masa)			Valor energético	
	Carbohidratos	Grasas	Proteínas	kJ/g	kcal/g (Cal/g)
Carbohidratos	100	–	–	17	4
Grasas	–	100	–	38	9
Proteínas	–	–	100	17	4
Manzanas	13	0.5	0.4	2.5	0.59
Cerveza*	1.2	–	0.3	1.8	0.42
Pan	52	3	9	12	2.8
Queso	4	37	28	20	4.7
Huevos	0.7	10	13	6.0	1.4
Dulce de leche	81	11	2	18	4.4
Judías verdes	7.0	–	1.9	1.5	0.38
Hamburguesa	–	30	22	15	3.6
Leche (entera)	5.0	4.0	3.3	3.0	0.74
Cacahuates	22	39	26	23	5.5

*Las cervezas generalmente contienen 3.5% de etanol, el cual tiene valor energético.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué libera la mayor cantidad de energía por gramo en su metabolismo, los carbohidratos, las proteínas o las grasas?

EJERCICIO DE PRÁCTICA 5.13 | Comparación de valores energéticos

Las verduras como el apio contiene carbohidratos en forma de almidón y celulosa. Estos dos tipos de carbohidratos tienen básicamente los mismos valores energéticos, cuando hacen combustión en una bomba calorimétrica. Sin embargo, cuando consumimos apio, nuestro cuerpo sólo recibe valor energético del almidón. ¿Qué podemos concluir sobre la diferencia entre el almidón y la celulosa, como alimentos?

SOLUCIÓN

Si la celulosa no proporciona un valor energético, debemos concluir que en el cuerpo no se convierte en CO_2 y H_2O, como el almidón. Una ligera, pero crítica diferencia en la estructura del almidón y la celulosa explica por qué sólo el almidón se degrada en glucosa en el cuerpo. La celulosa pasa por el cuerpo sin experimentar cambios químicos importantes; sirve como fibra en la dieta, pero no proporciona valor calórico alguno.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La etiqueta nutricional de una botella de aceite de canola indica que 10 g de aceite tienen un valor energético de 86 kcal. Una etiqueta similar en una botella de jarabe para panqués indica que 60 mL (aproximadamente 60 g) tiene un valor energético de 200 kcal. Explique la diferencia.

Respuesta: El aceite tiene un valor energético de 8.6 kcal/g, mientras que el jarabe tiene un valor energético de aproximadamente 3.3 kcal/g. El valor energético más alto del aceite de canola se debe a que el aceite es básicamente pura grasa, mientras que el jarabe es una disolución de azúcares (carbohidratos) en agua. El aceite tiene un valor energético por gramo más alto; además el jarabe está diluido en agua.

EJERCICIO RESUELTO 5.14 | Cómo estimar el valor energético de un alimento, a partir de su composición

(a) Una porción de 28 g (1 oz) de un popular cereal para el desayuno servido con 120 mL de leche descremada, proporciona 8 g de proteínas, 26 g de carbohidratos y 2 g de grasas. Utilizando los valores energéticos promedio de estos tipos de sustancias, estime el valor energético (contenido calórico) de esta porción. **(b)** Una persona de peso promedio utiliza alrededor de 100 Cal/mi cuando corre o trota. ¿Cuántas porciones de este cereal proporcionan el valor energético requerido para correr 3 mi?

SOLUCIÓN

(a) Análisis: El valor energético de la porción será la suma de los valores energéticos de las proteínas, carbohidratos y grasas.

Estrategia: Tenemos las masas de las proteínas, carbohidratos y grasas contenidas en la combinación. Podemos utilizar los datos de la tabla 5.4 para convertir estas masas a sus valores energéticos, lo que significa que podemos sumarlos para obtener el valor energético total.

Resolución: $(8 \text{ g proteínas})\left(\frac{17 \text{ kJ}}{1 \text{ g proteínas}}\right) + (26 \text{ g carbohidratos})\left(\frac{17 \text{ kJ}}{1 \text{ g carbohidratos}}\right) +$

$$(2 \text{ g grasas})\left(\frac{38 \text{ kJ}}{1 \text{ g grasas}}\right) = 650 \text{ kJ (dos cifras significativas)}$$

Esto corresponde a 160 kcal:

$$(650 \text{ kJ})\left(\frac{1 \text{ kcal}}{4.18 \text{ kJ}}\right) = 160 \text{ kcal}$$

Recuerde que la Caloría nutricional equivale a 1 kcal. Por lo tanto, la porción proporciona 160 Cal.

(b) Análisis: Aquí nos enfrentamos con el problema inverso, calcular la cantidad de alimento que proporciona un cierto valor energético.

Estrategia: El enunciado del problema nos proporciona un factor de conversión entre Calorías y millas. La respuesta al inciso (a) nos proporciona un factor de conversión entre porciones y Calorías.

Resolución: Podemos utilizar estos factores en un análisis dimensional directo para determinar el número de porciones necesarias, y redondearlas al número entero más próximo:

$$\text{Porciones} = (3 \text{ mi})\left(\frac{100 \text{ Cal}}{1 \text{ mi}}\right)\left(\frac{1 \text{ porción}}{160 \text{ Cal}}\right) = 2 \text{ porciones}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Las judías rojas secas contienen 62% de carbohidratos, 22% de proteínas y 1.5% de grasas. Estime el valor energético de estas judías. **(b)** Durante una actividad muy ligera, como leer o ver televisión, un adulto promedio utiliza alrededor de 7 kJ/min. ¿Cuántos minutos puede prolongarse tal actividad con la energía proporcionada por una porción de sopa de pollo con fideos que contiene 13 g de proteínas, 15 g de carbohidratos y 5 g de grasas?
Respuestas: **(a)** 15 kJ/g, **(b)** 95 min.

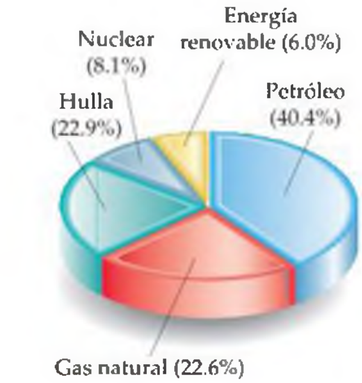
Combustibles

En la tabla 5.5 ▼ aparece una comparación de las composiciones elementales y valores energéticos de varios combustibles comunes. Durante la combustión completa de combustibles, el carbono se convierte en CO_2 y el hidrógeno se convierte en H_2O, los cuales tienen grandes entalpías de formación negativas. Como consecuencia, a mayor porcentaje de carbono e hidrógeno en un combustible, mayor valor energético. Por ejemplo, compare las composiciones y valores energéticos de la hulla bituminosa y la madera. La hulla tiene un valor energético más alto, debido a su mayor contenido de carbono.

En 2005, Estados Unidos consumió 1.05×10^{17} kJ de energía. Este valor corresponde a un consumo de energía promedio diario por persona de 9.6×10^5 kJ, lo cual es aproximadamente 100 veces mayor que las necesidades de energía alimentaria per cápita. Aunque la población de Estados Unidos sólo representa aproximada-

TABLA 5.5 ■ Valores energéticos y composiciones de algunos combustibles comunes

	Composición elemental aproximada (% en masa)			
	C	H	O	Valor energético (kJ/g)
Madera (pino)	50	6	44	18
Hulla de antracita (Pennsylvania)	82	1	2	31
Hulla bituminosa (Pennsylvania)	77	5	7	32
Carbón	100	0	0	34
Petróleo crudo (Texas)	85	12	0	45
Gasolina	85	15	0	48
Gas natural	70	23	0	49
Hidrógeno	0	100	0	142



▲ **Figura 5.24 Fuentes de la energía consumida en los Estados Unidos.** En 2005, los Estados Unidos consumieron un total de 1.05×10^{17} kJ de energía.

mente el 4.5% de la población mundial, este país representa casi una cuarta parte del consumo de la energía total en el mundo. La figura 5.24 ◄ ilustra las fuentes de dicha energía.

La hulla, el petróleo y el gas natural, que son las fuentes principales de energía del mundo, se conocen como **combustibles fósiles**. Todos ellos se formaron a lo largo de millones de años, a partir de la descomposición de plantas y animales, y se están agotando con mayor rapidez de lo que se forman. El **gas natural** consiste en hidrocarburos gaseosos, compuestos de hidrógeno y carbono. Principalmente contiene metano (CH_4), con pequeñas cantidades de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). En el Ejercicio resuelto 5.11 determinamos el valor energético del propano. El **petróleo** es un líquido formado por cientos de compuestos, la mayoría de los cuales son hidrocarburos, y el resto consiste casi exclusivamente en compuestos orgánicos que contienen azufre, nitrógeno u oxígeno. La **hulla**, la cual es un sólido, contiene hidrocarburos de alto peso molecular, así como compuestos que contienen azufre, oxígeno o nitrógeno. La hulla es el combustible fósil más abundante; constituye el 80% de las reservas de combustibles fósiles de Estados Unidos y el 90% de las reservas mundiales. Sin embargo, el uso de la hulla representa diversos problemas, ya que es una mezcla compleja de sustancias y contiene componentes que ocasionan contaminación del aire. Cuando la hulla hace combustión, el azufre que contiene se convierte principalmente en dióxido de azufre, SO_2, un contaminante muy problemático del aire. Como la hulla es sólida, extraerla de los depósitos subterráneos resulta caro y a veces peligroso; además, como los depósitos de hulla no siempre están cerca de los lugares de alto consumo de energía, frecuentemente involucra costos de transporte sustanciales.

Una forma prometedora de aprovechar las reservas de hulla es utilizarlas para producir una mezcla de hidrocarburos gaseosos conocida como *singas* (por "*gas* de *sín*tesis"). En este proceso, llamado *gasificación de hulla*, ésta generalmente se pulveriza y se trata con vapor supercalentado. Los compuestos que contienen azufre, agua y dióxido de carbono pueden eliminarse de los productos, lo que deja una mezcla gaseosa de CH_4, H_2 y CO, los cuales tienen valores energéticos elevados:

$$\text{Hulla} + \text{vapor} \xrightarrow{\text{conversión}} \text{mezcla completa} \xrightarrow{\text{purificación}} \text{mezcla de } CH_4, H_2, CO \text{ (singas)}$$

La química en acción EL AUTOMÓVIL HÍBRIDO

Los automóviles híbridos que actualmente se están introduciendo al mercado ejemplifican de buena manera la conversión de energía de una fuente a otra. Los automóviles híbridos funcionan tanto con gasolina como con energía eléctrica. Los llamados "híbridos completos" son capaces de correr a bajas velocidades empleando solamente un motor eléctrico que opera con baterías (Figura 5.25 ►). El "híbrido parcial" podría describirse mejor como un automóvil con motor de gasolina asistido por energía eléctrica.

Los automóviles con diseño híbrido completo son más eficientes que los híbridos parciales, pero su producción es más costosa y requieren mayores avances tecnológicos que las versiones híbridas parciales. Es más probable que los híbridos parciales aumenten su producción y se vendan más en los próximos años. Veamos ahora cómo operan, y algunas consideraciones termodinámicas interesantes que incorporan.

En la figura 5.26 ► vemos un diagrama esquemático del sistema de energía para un automóvil híbrido parcial. Además de la batería de 12 volts que existe de manera estándar en los automóviles convencionales, el automóvil híbrido por lo general lleva un paquete de baterías de 48 volts. La energía eléctrica de este paquete de baterías no se utiliza directamente para mover al automóvil; un motor eléctrico capaz de moverlo, como en los automóviles híbridos completos, requiere de 150 a 200 volts. (El popular automóvil Toyota Prius tiene un paquete de baterías que consta de 228 celdas de 1.2 V cada una, por lo que genera un voltaje nominal de 270 V).

▲ **Figura 5.25 Un automóvil híbrido.** El Lexus GS450h es el primer automóvil de lujo, de tracción trasera e híbrido completo, una evidencia del crecimiento generalizado de los automóviles híbridos en el mercado.

En los automóviles híbridos parciales, la fuente adicional de electricidad se utiliza para hacer funcionar distintos dispositivos auxiliares, que de otra manera funcionarían con el motor de gasolina, tales como la bomba del agua, la dirección asistida y los sistemas de aire. Para ahorrar energía, cuando el automóvil se de-

Debido a que es gaseoso, el singas puede transportarse fácilmente por tuberías. Además, como mucho del azufre en la hulla se elimina durante el proceso de gasificación, la combustión del singas ocasiona menos contaminación en el aire, que la combustión de la hulla. Por estas razones, la conversión económica de la hulla y el petróleo en combustibles "más limpios" como el singas y el hidrógeno es un área muy activa de investigación actual en química e ingeniería.

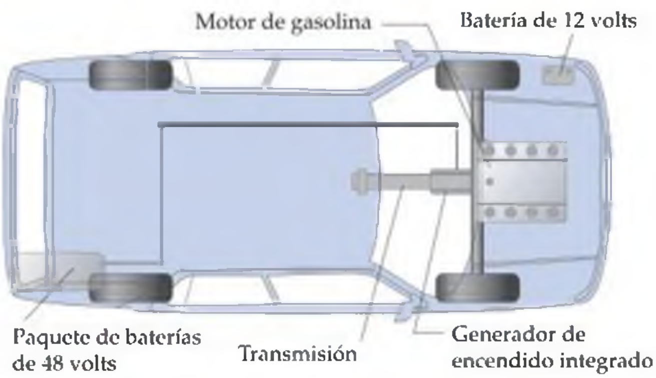
Otras fuentes de energía

La *energía nuclear* es energía que se libera durante la división o la fusión (combinación) de los núcleos de los átomos. En la actualidad, la energía nuclear se utiliza para producir cerca del 22% de la energía eléctrica de Estados Unidos y constituye cerca del 8% de la producción total de energía de este país (Figura 5.24). En principio, la energía nuclear es libre de emisiones contaminantes, las cuales representan el mayor problema en la generación de energía a partir de combustibles fósiles. Sin embargo, las plantas de energía nuclear generan productos de desperdicio radiactivos y, por lo tanto, su uso ha sido tema de fuertes controversias. En el capítulo 21, explicaremos los problemas relacionados con la producción de energía nuclear.

Tanto los combustibles fósiles como la energía nuclear son recursos energéticos *no renovables*, son recursos limitados que se consumen en mucho mayor medida que en la que se generan. En algún momento, estos combustibles se agotarán, aunque las estimaciones de cuándo ocurrirá esto varían mucho. Debido a que los recursos energéticos no renovables se agotarán en algún momento, actualmente se realizan un gran número de investigaciones relacionadas con las fuentes de **energía renovable**, las cuales son en esencia inagotables. Las fuentes de energía renovables incluyen la *energía solar*; la *energía eólica*, producida mediante molinos de viento; la *energía geotérmica*, que proviene del calor almacenado en la masa de la Tierra; la *energía hidroeléctrica*, proveniente del flujo de los ríos, y la *energía de biomasa*, que se obtiene de la energía de los cultivos, tales como árboles y el maíz, y a partir de los desechos biológicos. Actualmente, los recursos renovables proporcionan cerca del 6.0% del consumo anual de energía en Estados Unidos, con los recursos hidroeléctricos y la biomasa como los principales contribuyentes.

Satisfacer nuestras necesidades futuras de energía, sin duda, dependerá principalmente del desarrollo de la tecnología para aprovechar la energía solar con mayor eficiencia. La energía solar es la fuente de energía más grande del mundo. En un día despejado, cerca de 1 kJ de energía solar incide por cada metro cuadrado de la

tiene, el motor se apaga, y se enciende de manera automática cuando el conductor presiona el acelerador. Esta característica ahorra combustible que de otra manera sería utilizado para mantener encendido el motor en los semáforos o en otras situaciones en que se detiene el vehículo.



▲ **Figura 5.26 Diagrama esquemático de un automóvil híbrido parcial.** El paquete de baterías de 48 volts proporciona energía para operar diversas funciones auxiliares. Se recarga a través del motor y del sistema de frenado.

La idea es que el sistema eléctrico adicional mejore la eficiencia global de consumo de combustible en el automóvil. Más aún, la batería adicional no requiere recargarse mediante una fuente de energía externa. Entonces, ¿de dónde proviene la eficiencia en el uso del combustible? Es obvio que, para que el paquete de baterías pueda seguir operando los dispositivos auxiliares tales como la bomba de agua, tiene que recargarse. Podemos plantearlo de esta manera: la fuente del voltaje que desarrolla la batería es una reacción química. Entonces, recargar la batería representa una conversión de energía mecánica a energía química potencial. La recarga ocurre en parte a través de la acción de un alternador, el cual es impulsado por el motor y genera un voltaje. En los automóviles híbridos parciales, el sistema de frenado sirve como fuente adicional de energía mecánica para la recarga. Cuando se accionan los frenos en un automóvil convencional, la energía cinética del automóvil se convierte en calor a través de las balatas de las ruedas, de manera que no hay trabajo útil. En el automóvil híbrido, parte de la energía cinética del automóvil se emplea para recargar la batería al aplicar los frenos. Así, le energía cinética, que de otra manera se disiparía como calor, se convierte parcialmente en trabajo útil. En general, se espera que los automóviles híbridos parciales ahorren entre el 10 y 20% del combustible, comparados con los automóviles convencionales similares.

superficie de la Tierra cada segundo. La energía solar promedio que cae solamente sobre el 0.1% del territorio de Estados Unidos equivale a toda la energía que utiliza el país en la actualidad. Es difícil aprovechar esta energía debido a que está diluida (se distribuye sobre una gran área), y varía con el tiempo y de acuerdo con el día y a las condiciones del clima. El uso efectivo de la energía solar dependerá del desarrollo de algunos medios para almacenar la energía colectada para su uso posterior. Cualquier medio práctico para lograrlo involucrará casi con certeza un proceso químico endotérmico que posteriormente se pueda revertir para liberar calor. Una reacción como ésta es la siguiente:

$$CH_4(g) + H_2O(g) + \text{calor} \longleftrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g)$$

Esta reacción procede en la dirección directa a altas temperaturas, y se puede llevar a cabo dentro de un horno solar. El CO y el H_2 formados en la reacción pueden almacenarse entonces para una reacción posterior, y el calor liberado podría aprovecharse para realizar trabajo útil.

Una encuesta que se llevó a cabo 25 años atrás en el centro EPCOT de Walt Disney reveló que aproximadamente el 30% de los visitantes esperaban que la energía solar fuera la principal fuente de energía en Estados Unidos para el año 2000. El futuro de la energía solar ha resultado ser muy parecido al Sol mismo: grande y brillante, pero más lejano de lo que parece. No obstante, en años recientes se han hecho progresos importantes. Quizá la manera más directa de utilizar la energía del Sol es convertirla directamente en electricidad mediante dispositivos fotovoltaicos, en ocasiones llamados *celdas solares*. La eficiencia de la conversión de energía solar mediante dichos dispositivos se ha incrementado de manera drástica durante los últimos años, debido a intensos esfuerzos de investigación. Las celdas fotovoltaicas son indispensables para la generación de energía para la estación espacial. Algo que interesa más a quienes vivimos en la Tierra, es que los costos unitarios de los paneles solares han disminuido de manera constante, incluso cuando su eficiencia ha mostrado un aumento impresionante.

En el 2006, al sur de Portugal comenzó la construcción de lo que los constructores dicen será la estación de energía solar más grande del mundo. El primer módulo de la estación está planeada para cubrir aproximadamente 150 acres y será capaz de generar 11 MW (megawatts) de energía eléctrica, suficiente para 8000 casas. Cuando se complete la construcción, se proyecta que la planta cubrirá 620 acres y que producirá alrededor de 100 MW de energía. Se han anunciado muchas otras plantas grandes de energía solar con capacidades sobre los 100 MW en Australia, Israel y China.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

La trinitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$ (conocida simplemente como nitroglicerina), se ha utilizado ampliamente como explosivo. Alfred Nobel la utilizó para hacer dinamita en 1866. Resulta un tanto sorprendente que también se le utilice como medicamento, para aliviar la angina de pecho (dolores causados por el bloqueo parcial de las arterias que llegan al corazón), dilatando los vasos sanguíneos. La entalpía de descomposición de la trinitroglicerina a 1 atm de presión para formar gas nitrógeno, gas dióxido de carbono, agua líquida y gas oxígeno a 25 °C es −1541.4 kJ/mol. **(a)** Escriba la ecuación química balanceada para la descomposición de la trinitroglicerina. **(b)** Calcule el calor de formación estándar de la trinitroglicerina. **(c)** Una dosis estándar de trinitroglicerina para el alivio de angina es de 0.60 g. Si la muestra se oxida en el cuerpo (no de manera explosiva!) en gas nitrógeno, gas dióxido de carbono y agua líquida, ¿cuál es el número de calorías que se libera? **(d)** Una forma común de la trinitroglicerina funde alrededor de los 3 °C. A partir de esta información y de la fórmula de la sustancia, ¿esperaría que se tratara de un compuesto molecular o iónico? Explique su respuesta. **(e)** Describa las distintas conversiones de formas de energía que se dan cuando se utiliza trinitroglicerina como un explosivo para romper las laderas rocosas durante la construcción de carreteras.

SOLUCIÓN

(a) La forma general de la ecuación que debemos balancear es

$$C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow N_2(g) + CO_2(g) + H_2O(l) + O_2(g)$$

Después la balanceamos de la manera acostumbrada. Para obtener un número par de átomos de nitrógeno en el lado izquierdo, multiplicamos la fórmula $C_3H_5N_3O_9$ por 2. Entonces, obtenemos 3 moles de N_2, 6 moles de CO_2 y 5 moles de H_2O. Todo está balanceado excepto por el oxígeno. Tenemos un número impar de átomos de oxígeno en el lado derecho. Podemos balancear el oxígeno si usamos $\frac{1}{2}$ mol de O_2 del lado derecho:

$$2\,C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 3\,N_2(g) + 6\,CO_2(g) + 5\,H_2O(l) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g)$$

Multiplicamos toda la ecuación por 2 para convertir todos los coeficientes a números enteros:

$$4\,C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6\,N_2(g) + 12\,CO_2(g) + 10\,H_2O(l) + O_2(g)$$

(A la temperatura de la explosión, el agua es un gas. La rápida expansión de los productos gaseosos crea la fuerza de una explosión).

(b) El calor de formación es el cambio de entalpía en la ecuación química balanceada:

$$3\,C(s) + \tfrac{3}{2}N_2(g) + \tfrac{5}{2}H_2(g) + \tfrac{9}{2}O_2(g) \longrightarrow C_3H_5N_3O_9(l) \qquad \Delta H_f^\circ = ?$$

Podemos obtener el valor de ΔH_f° mediante la ecuación para el calor de descomposición de trinitroglicerina:

$$4\,C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6\,N_2(g) + 12\,CO_2(g) + 10\,H_2O(l) + O_2(g)$$

El cambio de entalpía en esta reacción es 4(-1541.4 kJ) = −6165.6 kJ. [Necesitamos multiplicar por 4, debido a que existen 4 moles de $C_3H_5N_3O_9(l)$ en la ecuación balanceada]. Este cambio de entalpía está dado por la suma de los calores de formación de los productos menos los calores de formación de los reactivos, cada uno multiplicado por su coeficiente en la ecuación balanceada:

$$-6165.6\text{ kJ} = \{6\Delta H_f^\circ[N_2(g)] + 12\Delta H_f^\circ[CO_2(g)] + 10\Delta H_f^\circ[H_2O(l)] + \Delta H_f^\circ[O_2(g)]\} - 4\Delta H_f^\circ(C_3H_5N_3O_9(l)]$$

Por definición, los valores de ΔH_f° para $N_2(g)$y $O_2(g)$ son cero. Al buscar los valores para $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$ en la tabla 5.3, encontramos que:

$$-6165.6\text{ kJ} = 12(-393.5\text{ kJ}) + 10(-285.8\text{ kJ}) - 4\Delta H_f^\circ(C_3H_5N_3O_9(l))$$

$$\Delta H_f^\circ(C_3H_5N_3O_9(l)) = -353.6\text{ kJ/mol}$$

(c) Sabemos que la oxidación de 1 mol de $C_3H_5N_3O_9(l)$ produce 1541.4 kJ. Necesitamos calcular el número de moles en 0.60 mg de $C_3H_5N_3O_9(l)$:

$$0.60 \times 10^{-3}\text{ g } C_3H_5N_3O_9\left(\frac{1\text{ mol } C_3H_5N_3O_9}{227\text{ g } C_3H_5N_3O_9}\right)\left(\frac{1541.4\text{ kJ}}{1\text{ mol } C_3H_5N_3O_9}\right) = 4.1 \times 10^{-3}\text{ kJ} = 4.1\text{ J}$$

(d) Debido a que la trinitroglicerina funde por debajo de la temperatura ambiente, cabe esperar que sea un compuesto molecular. Con pocas excepciones, las sustancias iónicas por lo general son materiales duros, cristalinos que se funden a temperatura elevada. ∞ (Secciones 2.5 y 2.6) Además, la forma molecular sugiere que se trata de una sustancia molecular. Todos los elementos de los cuales se compone, son no metales.

(e) La energía almacenada en la trinitroglicerina es energía química potencial. Cuando la sustancia reacciona de manera explosiva, forma sustancias tales como el dióxido de carbono, agua, y gas nitrógeno, los cuáles tienen la energía potencial más baja. En el transcurso de la transformación química, la energía se libera en forma de calor; los productos de reacción gaseosos están muy calientes. Esta energía calorífica tan alta se transfiere al entorno; los gases se expanden hacia el entorno, los cuáles podrían ser materiales sólidos. Se realiza trabajo por el desplazamiento de los materiales sólidos, al transferirles energía cinética. Por ejemplo, un trozo de roca podría salir despedido hacia arriba. Ha adquirido energía cinética por la transferencia de energía a partir de los gases calientes en expansión. Conforme la roca se eleva, su energía cinética se transforma en energía potencial. Al final, nuevamente volverá a adquirir energía cinética al caer hacia el suelo. Cuando choque contra el suelo, su energía cinética se convierte en su mayor parte en energía térmica, aunque también podría realizar algo de trabajo sobre el entorno.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 5.1 La **termodinámica** es el estudio de la energía y sus transformaciones. En este capítulo nos hemos enfocado en la **termoquímica**, las transformaciones de energía (especialmente el calor) durante las reacciones químicas. Un objeto puede poseer energía de dos tipos: (1) **energía cinética**, que es la energía debida al movimiento del objeto; y (2) **energía potencial**, que es la energía que posee el objeto en virtud de su posición relativa con otros objetos. Por ejemplo, un electrón que se mueve cerca de un protón, tiene energía cinética debido a su movimiento y energía potencial, debida a la atracción electrostática del protón. La unidad SI para la energía es el **joule** (J): 1 J = 1 kg-m^2/s^2. Otra unidad de energía común es la **caloría** (cal), la cual fue definida originalmente como la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C: 1 cal = 4.184 J. Cuando estudiamos las propiedades termodinámicas, definimos a una cantidad específica de materia como el **sistema**. A todo lo que está fuera del sistema lo denominamos el **entorno**. Cuando estudiamos una reacción química, por lo general el sistema se compone de los reactivos y de los productos. Un sistema cerrado puede intercambiar energía, pero no materia con el entorno. Se puede transferir energía entre el sistema y el entorno en forma de trabajo o calor. El **trabajo** es la energía necesaria

para mover un objeto en contra de una **fuerza**. El **calor** es la energía que se transfiere de un objeto caliente a uno más frío. La **energía** es la capacidad de realizar un trabajo o de transferir calor.

Sección 5.2 La **energía interna** de un sistema es la suma de todas las energías cinéticas y potenciales de sus partes componentes. La energía interna de un sistema puede cambiar debido a la energía que se transfiere entre el sistema y el entorno. De acuerdo con la **primera ley de la termodinámica**, el cambio en la energía interna de un sistema, ΔE, es la suma del calor q, transferida hacia o desde el sistema y el trabajo, w, realizado sobre o por el sistema: $\Delta E = q + w$. Tanto q como w tienen un signo que indica la dirección de la transferencia de energía. Cuando se transfiere calor del entorno al sistema, $q > 0$. De forma similar, cuando el entorno realiza trabajo sobre el sistema, $w > 0$. En un proceso **endotérmico** el sistema absorbe calor del entorno; en un proceso **exotérmico** el sistema libera calor al entorno. La energía interna, E, es una **función de estado**. El valor de cualquier función de estado sólo depende del estado o condición del sistema y no de los detalles de cómo llegó a dicho estado. El calor, q, y el trabajo, w, no son funciones de estado; sus valores dependen de la forma particular en la cual un sistema cambia de estado.

Secciones 5.3 y 5.4 Cuando se produce o se consume un gas durante una reacción química que ocurre a presión constante, el sistema podría realizar **trabajo presión-volumen (*P-V*)** contra la presión que prevalece. Por esta razón, definimos una nueva función de estado llamada **entalpía**, H, la cual está relacionada con la energía: $H = E + PV$. En un sistema en donde sólo está involucrado el trabajo presión-volumen de los gases, el cambio de entalpía del sistema, ΔH, es igual al calor ganado o perdido por el sistema a presión constante, $\Delta H = q_p$. En un proceso endotérmico, $\Delta H > 0$; en un proceso exotérmico, $\Delta H < 0$. Toda sustancia tiene una entalpía característica. En un proceso químico, la **entalpía de reacción** es la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactivos: $\Delta H_{rxn} = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$. Las entalpías de una reacción siguen algunas reglas sencillas: (1) La entalpía de una reacción es proporcional a la cantidad de reactivo que reacciona. (2) Invertir una reacción modifica el signo de ΔH. (3) La entalpía de reacción depende de los estados físicos de los reactivos y de los productos.

Sección 5.5 La cantidad de calor que se transfiere entre el sistema y su entorno se mide experimentalmente mediante **calorimetría**. Un **calorímetro** mide el cambio de la temperatura que acompaña al proceso. El cambio de temperatura de un calorímetro depende de su **capacidad calorífica**, la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura en 1 K. A la capacidad calorífica de un mol de una sustancia pura se le llama **capacidad calorífica molar**; para un gramo de la sustancia, utilizamos el término **calor específico**. El agua tiene un calor específico muy alto, 4.18 J/g-K. La cantidad de calor, q, que absorbe una sustancia es el producto de su calor específico (C_e), su masa, y su cambio de temperatura: $q = C_e \times m \times \Delta T$. Si se lleva a cabo un experimento de calorimetría bajo condiciones de presión constante, el calor transferido proporciona una medida directa del cambio de entalpía de la reacción. La calorimetría a volumen constante se lleva a cabo en un recipiente de volumen fijo llamado **bomba calorimétrica**. Las bombas calorimétricas se utilizan para medir el calor generado en las reacciones de combustión. El calor transferido bajo condiciones de volumen constante es igual a ΔE. Sin embargo, se pueden aplicar correcciones a los valores de ΔE para obtener las entalpías de combustión.

Sección 5.6 Debido a que la entalpía es una función de estado, ΔH sólo depende de los estados inicial y final del sistema. De esta manera, el cambio de entalpía de un proceso es el mismo si el proceso se lleva a cabo en una sola etapa o mediante una serie de etapas. La **ley de Hess** establece que si una reacción se lleva a cabo en una serie de etapas, el ΔH de la reacción será igual a la suma de los cambios de entalpía de las etapas. Por lo tanto, podemos calcular ΔH para cualquier proceso, siempre y cuando podamos escribir el proceso como una serie de etapas, para las cuales conozcamos ΔH.

Sección 5.7 La **entalpía de formación**, ΔH_f, de una sustancia es el cambio de entalpía de la reacción en la que ésta se forma a partir de sus elementos constituyentes. El **cambio de entalpía estándar** de una reacción, $\Delta H°$, es el cambio de entalpía cuando todos los reactivos y productos se encuentran a una presión de 1 atm y a una temperatura específica, por lo general de 298 K (25 °C). Si combinamos estos conceptos, tenemos que la **entalpía de formación estándar**, $\Delta H_f°$, de una sustancia es el cambio de entalpía de la reacción que forma un mol de la sustancia a partir de sus elementos en su forma más estable con todos los reactivos y los productos a 1 atm de presión y, por lo general a 298 K. Para cualquier elemento en su estado más estable a 298 K y 1 atm de presión, $\Delta H_f° = 0$. El cambio de entalpía estándar para cualquier reacción se puede calcular fácilmente a partir de las entalpías de formación estándar de los reactivos y productos en la reacción.

$$\Delta H_{rxn}° = \Sigma n \Delta H_f°(\text{productos}) - \Sigma m \Delta H_f°(\text{reactivos})$$

Sección 5.8 El **valor energético** de una sustancia es el calor liberado cuando un gramo de la sustancia hace combustión. Diferentes tipos de alimentos tienen distintos valores energéticos y diferentes habilidades para ser almacenados en el cuerpo. Los combustibles más comunes son los hidrocarburos que se encuentran en los **combustibles fósiles**, tales como **gas natural, petróleo** y **hulla**. La hulla es el combustible fósil más abundante, pero el azufre presente en la mayoría de la hulla provoca contaminación en el aire. En el futuro, la gasificación de la hulla podría ser una manera posible de utilizar recursos existentes como fuentes de energía limpia. Las fuentes de **energía renovable** incluyen la energía solar, energía eólica, biomasa y energía hidroeléctrica. La energía nuclear no utiliza combustibles fósiles, pero genera serios problemas con el manejo de deshechos.

HABILIDADES CLAVE

- Convertir unidades de energía.
- Expresar las relaciones entre las cantidades q, w, ΔE y ΔH. Comprender las convenciones de sus signos, que incluyen la relación entre los signos de q y ΔH, para determinar si un proceso es exotérmico o endotérmico.

- Establecer la primera ley de la termodinámica.
- Comprender el concepto de una función de estado y ser capaz de dar ejemplos.
- Utilizar las ecuaciones termoquímicas para relacionar la cantidad de energía calorífica transferida en reacciones a presión constante (ΔH), con la cantidad de sustancia involucrada en la reacción.
- Calcular la transferencia de calor en un proceso a partir de mediciones de temperatura, junto con la capacidad calorífica o calor específico (calorimetría).
- Utilizar de la ley de Hess para determinar los cambios de entalpía de las reacciones.
- Utilizar las entalpías de formación estándar para calcular el $\Delta H°$ de las reacciones.

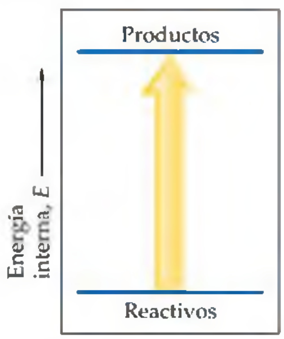
ECUACIONES CLAVE

- $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ [5.1] — Energía cinética
- $\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}}$ [5.4] — El cambio en la energía interna
- $\Delta E = q + w$ [5.5] — Relaciona el cambio en la energía interna con el calor y el trabajo (la primera ley de la termodinámica)
- $w = -P\,\Delta V$ [5.7] — El trabajo realizado por un gas en expansión a presión constante
- $\Delta H = \Delta E + P\,\Delta V = q_P$ [5.10] — El cambio de entalpía a presión constante
- $q = C_e \times m \times \Delta T$ [5.22] — Calor ganado o perdido según el calor específico, la masa y el cambio de temperatura
- $\Delta H°_{\text{rxn}} = \Sigma n\Delta H°_f(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H°_f(\text{reactivos})$ [5.31] — Cambio de entalpía estándar de una reacción

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

5.1 Imagine un libro que cae de un estante. En un momento en particular de la caída, el libro tiene una energía cinética de 13 J y una energía potencial con respecto al piso de 72 J. ¿Cómo cambia la energía cinética y la energía potencial del libro durante su caída? ¿Cuál es la energía cinética total justo al instante antes de que toque el piso? [Sección 5.1]

5.2 Considere el diagrama de energía que acompaña a este ejercicio. **(a)** ¿Este diagrama representa un aumento o una disminución en la energía interna del sistema? **(b)** ¿Cuál es el signo dado de ΔE para este proceso? **(c)** Si no existe trabajo asociado con el proceso, ¿es exotérmico o endotérmico? [Sección 5.2]

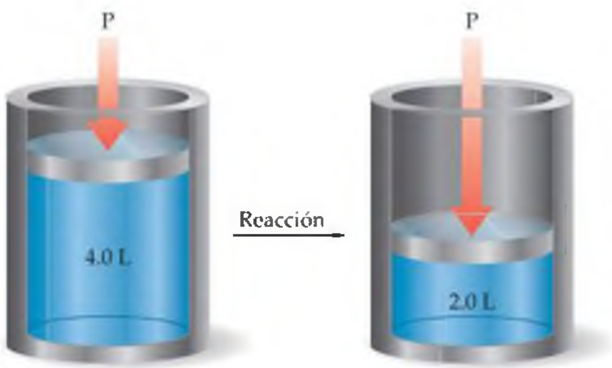


5.3 El contenido de la caja cerrada en cada una de las siguientes ilustraciones representa un sistema, y las flechas muestran los cambios del sistema durante cierto proceso. Las longitudes de las flechas representan las magnitudes relativas de q y w. **(a)** ¿Cuál de estos procesos es endotérmico? **(b)** ¿Para cuál de estos procesos, si lo hay, $\Delta E < 0$? **(c)** Para cuál proceso, si lo hay, existe una ganancia neta de energía interna? [Sección 5.2]

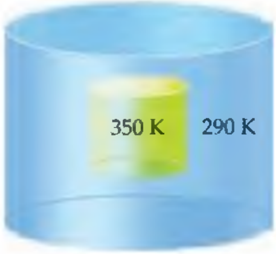
(i) (ii) (iii)

5.4 Imagine que se encuentra escalando una montaña. **(a)** ¿Será una función de estado la distancia que recorra hasta la cima? ¿Por qué sí o por qué no? **(b)** ¿Será una función de estado el cambio de elevación entre su campamento base y la cima? ¿Por qué sí o por qué no? [Sección 5.2]

5.5 En el diagrama del cilindro que aparece abajo, ocurre un proceso químico a temperatura y presión constantes. **(a)** El signo de w, ¿está indicado por este cambio como positivo o negativo? **(b)** Si el proceso es endotérmico, durante el cambio ¿aumentará o disminuirá la energía interna del sistema dentro del cilindro? ¿ΔE es positivo o negativo? [Secciones 5.2 y 5.3]

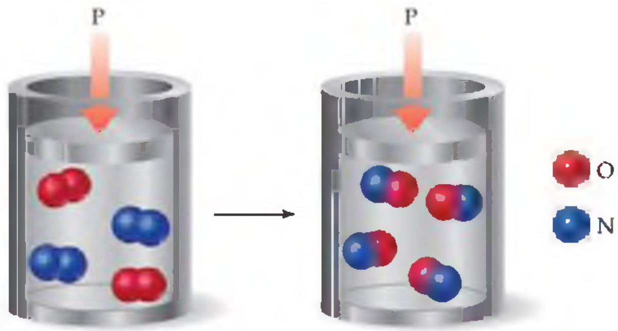


5.6 Imagine un contenedor colocado en una tina con agua, como muestra el diagrama que aparece a continuación. **(a)** Si el contenido del contenedor es el sistema, y el calor puede fluir a través de las paredes del contenedor, ¿cuáles cambios cualitativos se presentarán en las temperaturas del sistema y su entorno?, ¿cuál es el signo de q asociado con cada cambio? Desde la perspectiva del sistema, ¿el proceso es endotérmico o exotérmico? **(b)** Si el volumen y la presión del sistema se mantienen constantes durante el proceso, ¿cómo se relaciona el cambio de energía interna con el cambio de entalpía? [Secciones 5.2 y 5.3]

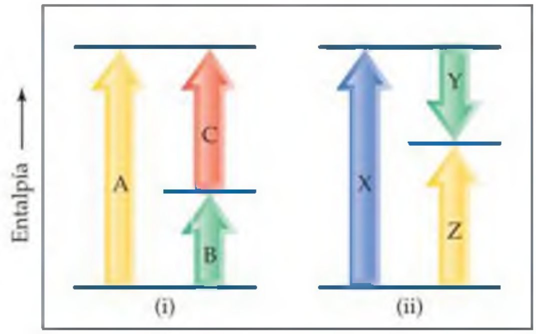


5.7 ¿Qué liberará más calor al enfriarse de 50 a 25 °C, 1 kg de agua o 1 kg de aluminio? ¿Cómo lo sabe? [Sección 5.5]

5.8 Se llevó a cabo una reacción en fase gaseosa dentro de un aparato diseñado para mantener una presión constante. **(a)** ¿Escriba una ecuación química balanceada para la reacción involucrada, y prediga si w es positivo, negativo o igual a cero? **(b)** Utilizando los datos del apéndice C, determine ΔH para la formación de un mol del producto. ¿Por qué se le llama a este cambio de entalpía, entalpía de formación del producto involucrado? [Secciones 5.3 y 5.7]



5.9 Considere los dos diagramas que aparecen abajo. **(a)** Basándose en (*i*), escriba una ecuación que muestre cómo se relaciona ΔH_A con ΔH_B y ΔH_C. ¿Cómo es que el diagrama (*i*) y su ecuación, se relacionan con el hecho de que la entalpía es una función de estado? **(b)** Basándose en (*ii*), escriba una ecuación que relacione a ΔH_Z con los demás cambios de entalpía en el diagrama. **(c)** ¿Cómo se relacionan estos diagramas con le ley de Hess? [Sección 5.6]



5.10 El ΔH_{rxn} de la reacción representada por la ecuación que aparece a continuación, ¿es igual a la entalpía de formación estándar del $CH_3OH(l)$? ¿Por qué sí o por qué no? [Sección 5.7]

$$C(grafito) + 4\,H(g) + O(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

EJERCICIOS

La naturaleza de la energía

5.11 ¿De qué par de formas puede un objeto poseer o no energía? ¿Cómo difieren estas dos formas entre sí?

5.12 Suponga que lanza hacia arriba una pelota de tenis. **(a)** ¿Aumenta o disminuye la energía cinética de la pelota mientras toma mayor altura? **(b)** ¿Qué sucede con la energía potencial de la pelota mientras va hacia arriba? **(c)** Si aplicamos la misma cantidad de energía a una pelota del mismo tamaño que la pelota de tenis, pero con el doble de masa, ¿qué tan alto llegaría en comparación con la pelota de tenis? Explique sus respuestas.

5.13 **(a)** Calcule la energía cinética en joules de una pelota de golf de 45 g que se mueve a 61 m/s. **(b)** Convierta esta energía a calorías. **(c)** ¿Qué sucede con esta energía cuando la pelota aterriza en una trampa de arena?

5.14 **(a)** ¿Cuál es la energía en joules de una motocicleta de 850 lb que se mueve a 66 mph? **(b)** ¿Por qué factor cambiará la energía cinética si la velocidad de la motocicleta disminuye a 33 mph? **(c)** ¿A dónde se va la energía cinética de la motocicleta cuando el conductor frena para detenerla?

5.15 El uso de la Unidad Térmica Inglesa (Btu, por sus siglas en inglés) es común en la mayoría de los trabajos de ingeniería. Una Btu representa la cantidad de calor necesario para elevar 1 °F la temperatura de 1 lb de agua. Calcule el número de joules en una Btu.

5.16 Un watt es una medida de potencia (la razón del cambio de energía) igual a 1 J/s. **(a)** Calcule el número de joules en un kilowatt-hora. **(b)** Una persona adulta irradia calor al entorno, aproximadamente a la misma razón que un foco de 100 watts. ¿Cuál es la cantidad total de energía en kcal que irradia al entorno un adulto durante 24 horas?

5.17 **(a)** ¿Cuál es el significado del término *sistema* en termodinámica? **(b)** ¿Qué es un *sistema cerrado*?

5.18 En un estudio de termodinámica, un científico se enfoca en las propiedades de una disolución dentro de un aparato, como se puede apreciar en la figura. La disolución fluye de manera continua dentro del aparato por la parte superior y sale por la parte inferior, de tal manera que la cantidad de disolución en el aparato es constante con respecto al tiempo. **(a)** ¿Es la disolución en el aparato un sistema cerrado, abierto o aislado? Explique su respuesta. **(b)** ¿Si no es un sistema cerrado, qué podríamos hacer para que lo fuera?

5.19 **(a)** ¿Qué es el trabajo? **(b)** ¿Cómo determinamos la cantidad de trabajo realizado, dada la fuerza asociada con el trabajo?

5.20 **(a)** ¿Qué es el calor? **(b)** ¿Bajo qué condiciones se transfiere el calor de un objeto a otro?

5.21 Identifique la fuerza presente, y explique qué tipo de trabajo se realiza en cada uno de los siguientes casos: **(a)** usted levanta un lápiz del escritorio; **(b)** un resorte se comprime a la mitad de su longitud normal.

5.22 Identifique la fuerza presente, y explique si se realiza trabajo cuando: **(a)** una partícula con carga positiva se mueve en un círculo, a una distancia fija de una partícula con carga negativa; **(b)** se retira de un imán un clavo de hierro.

La primera ley de la termodinámica

5.23 **(a)** Enuncie la primera ley de la termodinámica. **(b)** ¿Qué entendemos por *energía interna* de un sistema? **(c)** ¿Cuáles son los medios para aumentar la energía interna de un sistema cerrado?

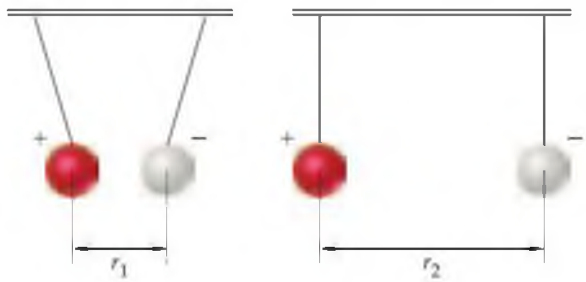
5.24 **(a)** Escriba una ecuación que exprese la primera ley de la termodinámica en términos de calor y de trabajo. **(b)** ¿Bajo qué condiciones las cantidades q y w serán números negativos?

5.25 Calcule ΔE, y determine si el proceso es endotérmico o exotérmico para los siguientes casos: **(a)** un sistema absorbe 105 kJ de calor de su entorno mientras realiza 29 kJ de trabajo sobre su entorno; **(b)** $q = 1.50$ kJ y $w = -657$ J; **(c)** el sistema libera 57.5 kJ de calor mientras realiza 22.5 kJ de trabajo sobre su entorno.

5.26 Para los siguientes procesos, calcule el cambio en la energía interna del sistema y determine si el proceso es endotérmico o exotérmico: **(a)** un globo se calienta al agregar 850 J de calor, se expande y realiza 382 J de trabajo en la atmósfera; **(b)** una muestra de 50 g de agua se enfría de 30 a 15 °C, por lo que pierde aproximadamente 3140 J de calor. **(c)** Una reacción química libera 6.47 kJ de calor y no realiza trabajo alguno sobre su entorno.

5.27 Un gas se confina dentro de un cilindro con un pistón y un calentador eléctrico, como aparece en la figura. Suponga que se aplica una corriente al calentador de tal manera que se suministran 100 J de energía. Considere dos situaciones diferentes. En el caso (1) se le permite al pistón moverse mientras se suministra la energía. En el caso (2) el pistón está fijo, de modo que no se puede mover. **(a)** ¿En cuál de los casos el gas tiene mayor temperatura, después de aplicar la energía eléctrica? Explique su respuesta. **(b)** ¿Qué puede decir respecto a los valores de q y w para cada uno de los casos? **(c)** ¿Qué puede decir respecto a los valores relativos de ΔE para el sistema (el gas en el cilindro), en los dos casos?

5.28 Considere un sistema que consta de dos esferas con cargas opuestas que cuelgan mediante cuerdas y están separadas una distancia r_1, como podemos ver en la siguiente figura. Suponga que se separan a una mayor distancia r_2, que se mueven separadas a lo largo de una pista. **(a)** ¿Cuál es el cambio, si existe, en la energía potencial del sistema? **(b)** ¿Cuál es el efecto, si lo hay, que tiene este proceso sobre el valor de ΔE? **(c)** ¿Qué puede decir respecto a q y w para este proceso?



5.29 **(a)** ¿Qué significa el término *función de estado*? **(b)** Dé un ejemplo de una cantidad que sea una función de estado y otra que no lo sea. **(c)** ¿El trabajo es una función de estado? ¿Por qué sí o por qué no?

5.30 Indique cuál de los procesos siguientes es independiente de la trayectoria por la cuál ocurre el cambio: **(a)** el cambio en la energía potencial cuando transferimos un libro de una mesa a un estante; **(b)** el calor liberado cuando un cubo de azúcar es oxidado a $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$; **(c)** el trabajo que se realiza al quemarse un galón de gasolina.

Entalpía

5.31 **(a)** ¿Por qué por lo general, es más fácil medir el cambio de entalpía que el cambio interno de energía interna? **(b)** Para un proceso dado a presión constante, ΔH es negativo. ¿El proceso es endotérmico o exotérmico?

5.32 **(a)** Bajo qué condición el cambio de entalpía de un proceso es igual a la cantidad de calor transferido hacia y desde el sistema? **(b)** Durante un proceso a presión constante, el sistema absorbe calor del entorno. ¿Aumenta o disminuye la entalpía del sistema durante el proceso?

5.33 Dado un ΔH para un proceso que ocurre a presión constante. ¿Qué información adicional necesita para determinar el ΔE del proceso?

5.34 Suponga que la reacción en fase gaseosa $2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$ se lleva a cabo dentro de un recipiente a volumen y temperatura constantes. ¿El cambio de calor representará un ΔH o un ΔE? Si existe diferencia, ¿cuál cantidad es más grande para esta reacción? Explique.

5.35 Un gas se confina en un cilindro a presión atmosférica constante, como podemos ver en la figura 5.3. Cuando el gas experimenta una reacción química en particular, libera 79 kJ de calor hacia su entorno y realiza 18 kJ de trabajo P-V en su entorno. ¿Cuáles son los valores de ΔH y ΔE para este proceso?

5.36 Un gas se confina en un cilindro a presión atmosférica constante, como podemos ver en la figura 5.3. Cuando

agregamos 378 J de calor al gas, se expande y realiza 56 J de trabajo en el entorno. ¿Cuáles son los valores de ΔH y ΔE para este proceso?

5.37 La combustión completa del ácido acético, $CH_3COOH(l)$, para formar $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$ a presión constante libera 871.7 kJ de calor por mol de CH_3COOH. **(a)** Escriba una ecuación termoquímica balanceada para esta reacción. **(b)** Dibuje un diagrama de entalpía para la reacción.

5.38 La descomposición del carbonato de zinc, $ZnCO_3(s)$, en óxido de zinc, $ZnO(s)$ y $CO_2(g)$ a presión constante requiere la adición de 71.5 kJ de calor por mol de $ZnCO_3$. **(a)** Escriba una ecuación termoquímica balanceada para la reacción. **(b)** Dibuje un diagrama de entalpía para la reacción.

5.39 Considere la siguiente reacción, la cual ocurre a temperatura y presión ambiente:

$$2\,Cl(g) \longrightarrow Cl_2(g) \qquad \Delta H = -243.4 \text{ kJ}$$

Bajo estas condiciones, ¿cuál tiene la entalpía más alta, $2Cl(g)$ o $Cl_2(g)$?

5.40 Sin consultar las tablas, prediga cuál de los siguientes casos tiene la mayor entalpía: **(a)** 1 mol de $CO_2(s)$ o 1 mol de $CO_2(g)$ a la misma temperatura, **(b)** 2 moles de átomos de hidrógeno o 1 mol de H_2, **(c)** 1 mol de $H_2(g)$ y 0.5 mol de $O_2(g)$ a 25 °C o 1 mol de $H_2O(g)$ a 25° C, **(d)** 1 mol de $N_2(g)$ a 100 °C o 1 mol de $N_2(g)$ a 300 °C.

5.41 Considere la siguiente reacción:

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s) \qquad \Delta H = -1204 \text{ kJ}$$

(a) ¿Es endotérmica o exotérmica? **(b)** Calcule la cantidad de calor transferida cuando 2.4 g de $Mg(s)$ reaccionan a presión constante. **(c)** ¿Cuántos gramos de MgO se producen durante el cambio de entalpía de -96.0 kJ? **(d)** ¿Cuántos kilojoules de calor se absorben cuando se descomponen 7.50 g de $MgO(s)$ en $Mg(s)$ y $O_2(g)$ a presión constante?

5.42 Considere la siguiente reacción:

$$CH_3OH(g) \longrightarrow CO(g) + 2\,H_2(g) \qquad \Delta H = +90.7 \text{ kJ}$$

(a) ¿Se absorbe o se libera el calor en el transcurso de la reacción? **(b)** Calcule la cantidad de calor transferida cuando 45.0 g de $CH_3OH(g)$ se descomponen mediante la reacción a temperatura constante. **(c)** Para una muestra dada de CH_3OH, el cambio de entalpía en la reacción es de 25.8 kJ. ¿Cuántos gramos de gas hidrógeno se producen? ¿Cuál es el valor de ΔH cuando se invierte la reacción anterior? **(d)** Cuántos kilojoules de calor se liberan cuando reaccionan por completo 50.9 g de $CO(g)$ con $H_2(g)$ para formar $CH_3OH(g)$ a presión constante?

5.43 Cuando se mezclan disoluciones que contienen iones plata y iones cloruro, se precipita el cloruro de plata:

$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s) \qquad \Delta H = -65.5 \text{ kJ}$$

(a) Calcule el ΔH para producir 0.200 moles de AgCl mediante esta reacción. **(b)** Calcule el ΔH para producir 2.50 g de AgCl. **(c)** Calcule el ΔH cuando se disuelven en agua 0.150 mol de AgCl.

5.44 En alguna época, una manera común de formar pequeñas cantidades de gas oxígeno en el laboratorio era calentar $KClO_3$:

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g) \qquad \Delta H = -89.4 \text{ kJ}$$

Para esta reacción, calcule el ΔH de formación de **(a)** 0.632 mol de O_2 y **(b)** 8.57 g de KCl. **(c)** La descomposición del $KClO_3$, procede de manera espontánea al calentarse. ¿Cree que la reacción inversa, la formación de $KClO_3$ a partir de KCl y O_2, sea factible bajo condiciones normales? Explique sus respuestas.

5.45 Considere la combustión de metanol líquido, $CH_3OH(l)$:

$$CH_3OH(l) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -726.5 \text{ kJ}$$

(a) ¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción inversa? **(b)** Balancee la ecuación directa con coeficientes enteros. ¿Cuál es el ΔH para la reacción representada por esta ecuación? **(c)** ¿Cuál es más probable que tenga condiciones termodinámicas más favorables, la reacción directa o la inversa? **(d)** Si la reacción se escribiera para producir $H_2O(g)$ en lugar de $H_2O(l)$, ¿esperaría que la magnitud de ΔH aumentara, disminuyera o permaneciera igual? Explique su respuesta.

5.46 Considere la descomposición del benceno liquido, $C_6H_6(l)$, en acetileno gaseoso, $C_2H_2(g)$:

$$C_6H_6(l) \longrightarrow 3\,C_2H_2(g) \qquad \Delta H = +630 \text{ kJ}$$

(a) ¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción inversa? **(b)** ¿Cuál es el ΔH para la formación de 1 mol de acetileno? **(c)** ¿Cuál es más probable que tenga condiciones termodinámicas más favorables, la reacción directa o la inversa? **(d)** Si se consume $C_6H_6(g)$ en lugar de $C_6H_6(l)$, ¿esperaría que el ΔH aumentara, disminuyera o permaneciera igual? Explique su respuesta.

Calorimetría

5.47 **(a)** ¿Cuáles son las unidades de la capacidad calorífica molar? **(b)** ¿Cuáles son las unidades del calor específico? **(c)** Si conoce el calor específico del cobre, ¿qué información adicional necesita para calcular la capacidad calorífica de una pieza de tubería de cobre en particular?

5.48 Dos objetos sólidos, A y B, se colocan en agua hirviendo y se permite que alcancen la temperatura del agua. Luego, se sacan y se colocan cada uno en un vaso de precipitados que contienen 1000 g de agua a 10.0 °C. El objeto A incrementa la temperatura del agua en 3.50 °C, el objeto B incrementa la temperatura del agua en 2.60 °C. **(a)** ¿Cuál objeto tiene la mayor capacidad calorífica? **(b)** ¿Qué puede decir acerca de los calores específicos de A y B?

5.49 **(a)** ¿Cuál es el calor específico del agua líquida? **(b)** ¿Cuál es la capacidad calorífica molar del agua líquida? **(c)** ¿Cuál es la capacidad calorífica de 185 g de agua líquida? **(d)** ¿Cuántos kJ de calor se necesitan para elevar la temperatura de 10.00 kg de agua líquida de 24.6 a 46.2 °C?

5.50 **(a)** ¿Cuál sustancia de la tabla 5.2 requiere la menor cantidad de energía para aumentar la temperatura de 50.0 g de esa sustancia en 10 K? **(b)** Calcule la energía necesaria para este cambio de temperatura.

5.51 El calor específico del hierro metálico es igual a 0.450 J/g-K. ¿Cuántos J de calor se necesitan para elevar la temperatura de un bloque de hierro de 1.05 kg de 25.0 a 88.5 °C?

5.52 El calor específico del etilenglicol es de 2.42 J/g-K. ¿Cuántos J de calor son necesarios para elevar la temperatura de 62.0 g de etilenglicol de 13.1 a 40.5 °C?

5.53 Cuando una muestra de 9.55 g de hidróxido de sodio de 9.55 g se disuelve en 100.0 g de agua en un calorímetro del tipo de vasos de café (Figura 5.17), la temperatura se eleva de 23.6 a 47.4 °C. Calcule el ΔH (en kJ/mol NaOH) para el proceso de disolución

$$NaOH(s) \longrightarrow Na^+(ac) + OH^-(ac)$$

Asuma que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua pura.

5.54 **(a)** Cuando una muestra de 3.88 g de nitrato de amonio sólido se disuelve en 60.0 g de agua en un calorímetro del tipo de vasos de café (Figura 5.17), la temperatura desciende de 23.0 a 18.4 °C. Calcule ΔH (en kJ/mol NH_4NO_3) para el proceso de disolución

$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

Asuma que el calor específico de la disolución es el mismo que el del agua pura. **(b)** ¿es un proceso endotérmico o exotérmico?

5.55 Una muestra de 2.200 g de quinona ($C_6H_4O_2$) se quema en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica total es de 7.854 kJ/°C. La temperatura del calorímetro se incrementa de 23.44 a 30.57 °C. ¿Cuál es el calor de combustión por gramo de quinona? ¿Por mol de quinona?

5.56 Una muestra de 1.800 g de fenol (C_6H_5OH) se quemó en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica total es de 11.66 kJ/°C. La temperatura del calorímetro más su contenido aumentó de 21.36 a 26.37 °C. **(a)** Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de la bomba calorimétrica. **(b)** ¿Cuál es el calor de combustión por gramo de fenol? ¿Por mol de fenol?

5.57 En condiciones de volumen constante, el calor de combustión de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es de 15.57 kJ/g. Una muestra de 2.500 g de glucosa se quemó en una bomba calorimétrica. La temperatura del calorímetro se incrementó de 20.55 a 23.25 °C. **(a)** ¿Cuál es la capacidad calorífica total del calorímetro? **(b)** Si el tamaño de la muestra de glucosa hubiera sido exactamente del doble, ¿cuál habría sido el cambio de temperatura del calorímetro?

5.58 En condiciones de volumen constante, el calor de combustión del ácido benzoico (C_6H_5COOH) es de 26.38 kJ/g. Una muestra de 1.640 g de ácido benzoico se quemó en una bomba calorimétrica. La temperatura del calorímetro se incrementó de 22.25 a 27.20 °C. **(a)** ¿Cuál es la capacidad calorífica total del calorímetro? **(b)** Se quema una muestra de 1.320 g de una nueva sustancia orgánica en el mismo calorímetro. La temperatura del calorímetro se incrementa de 22.14 a 26.82 °C. ¿Cuál es el calor de combustión por gramo de la nueva sustancia? **(c)** Suponga que al cambiar de muestras, se pierde una porción del agua dentro del calorímetro. ¿De qué manera, si lo hace, modificaría este cambio la capacidad calorífica del calorímetro?

Ley de Hess

5.59 ¿Cuál es la relación entre la ley de Hess y el hecho de que H es una función de estado?

5.60 Considere las siguientes reacciones hipotéticas:

$$A \longrightarrow B \qquad \Delta H = +30\ kJ$$
$$B \longrightarrow C \qquad \Delta H = +60\ kJ$$

(a) Utilice la ley de Hess para calcular el cambio de entalpía para la reacción $A \longrightarrow C$. **(b)** Construya un diagrama de entalpía para las sustancias A, B y C, y muestre cómo se aplica la ley de Hess.

5.61 Calcule el cambio de la entalpía para la reacción

$$P_4O_6(s) + 2\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

Dadas las siguientes entalpías de la reacción:

$$P_4(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_6(s) \qquad \Delta H = -1640.1\ kJ$$
$$P_4(s) + 5\,O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) \qquad \Delta H = -2940.1\ kJ$$

5.62 A partir de las entalpías de reacción:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -483.6\ kJ$$
$$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g) \qquad \Delta H = +284.6\ kJ$$

Calcule el calor de reacción

$$3\,H_2(g) + O_3(g) \longrightarrow 3\,H_2O(g)$$

5.63 A partir de las entalpías de reacción

$$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,HF(g) \qquad \Delta H = -537\ kJ$$
$$C(s) + 2\,F_2(g) \longrightarrow CF_4(g) \qquad \Delta H = -680\ kJ$$
$$2\,C(s) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g) \qquad \Delta H = +52.3\ kJ$$

Calcule el ΔH para la reacción de etileno con F_2:

$$C_2H_4(g) + 6\,F_2(g) \longrightarrow 2\,CF_4(g) + 4\,HF(g)$$

5.64 De acuerdo con los siguientes datos

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g) \qquad \Delta H = +180.7\ kJ$$
$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \Delta H = -113.1\ kJ$$
$$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = -163.2\ kJ$$

Utilice la ley de Hess para calcular el ΔH para la reacción

$$N_2O(g) + NO_2(g) \longrightarrow 3\,NO(g)$$

Entalpías de formación

5.65 **(a)** ¿Qué significa el término *condiciones estándar*, con respecto a los cambios de entalpía? **(b)** ¿Qué significa el término *entalpía de formación*? **(c)** ¿Qué significa el término *entalpía de formación estándar*?

5.66 **(a)** ¿Por qué son tan útiles las tablas de entalpías de formación estándar? **(b)** ¿Cuál es el valor de la entalpía de formación estándar de un elemento en su forma más estable? **(c)** Escriba la ecuación química para la reacción cuyo cambio de entalpía es la entalpía de formación estándar de la glucosa, $C_6H_{12}O_6(s)$, $\Delta H_f^\circ[C_6H_{12}O_6]$.

5.67 Para cada uno de los siguientes compuestos, escriba una ecuación termoquímica balanceada que represente la formación de un mol del compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar y utilice el apéndice C para obtener el valor de ΔH_f°: **(a)** $NH_3(g)$, **(b)** $SO_2(g)$, **(c)** $RbClO_3(s)$, **(d)** $NH_4NO_3(s)$.

5.68 Escriba las ecuaciones balanceadas que describen la formación de los siguientes compuestos, a partir de los elementos en sus estados estándar, y utilice el apéndice C para obtener los valores de sus entalpías de formación estándar: **(a)** $HBr(g)$, **(b)** $AgNO_3(s)$, **(c)** $Fe_2O_3(s)$, **(d)** $CH_3COOH(l)$.

5.69 A la siguiente se le conoce como la reacción de la termita [Figura 5.7(b)]:

$$2\,Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\,Fe(s)$$

La reacción altamente exotérmica se utiliza para la soldadura de unidades masivas, tales como las hélices de grandes barcos. Calcule el ΔH° para esta reacción, utilizando las tablas de entalpías de formación estándar del apéndice C.

5.70 Muchos encendedores contienen butano líquido, $C_4H_{10}(l)$. Utilizando las entalpías de formación estándar, calcule la cantidad de calor producido cuando 5.00 g de butano hacen combustión completa en el aire, bajo condiciones normales.

5.71 Utilizando los valores del apéndice C, calcule el cambio de entalpía estándar de cada una de las siguientes reacciones:

(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$

(b) $Mg(OH)_2(s) \longrightarrow MgO(s) + H_2O(l)$

(c) $N_2O_4(g) + 4\,H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 4\,H_2O(g)$

(d) $SiCl_4(l) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow SiO_2(s) + 4\,HCl(g)$

5.72 Utilizando los valores del apéndice C, calcule el valor de ΔH° para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $4\,HBr(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,Br_2(l)$

(b) $2\,Na(OH)(s) + SO_3(g) \longrightarrow Na_2SO_4(s) + H_2O(g)$

(c) $CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + 4\,HCl(g)$

(d) $Fe_2O_3(s) + 6\,HCl(g) \longrightarrow 2\,FeCl_3(s) + 3\,H_2O(g)$

5.73 La combustión completa de 1 mol de acetona (C_3H_6O) libera 1790 kJ:

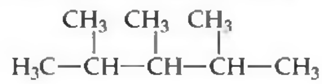
$$C_3H_6O(l) + 4\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -1790\text{ kJ}$$

Utilice esta información junto con los datos del apéndice C para calcular la entalpía de formación de la acetona.

5.74 El carburo de calcio (CaC_2) reacciona con agua para formar acetileno (C_2H_2) y $Ca(OH)_2$. A partir del dato de la entalpía de la reacción siguiente y de los datos del apéndice C, calcule el ΔH_f° para el $CaC_2(s)$:

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -127.2\text{ kJ}$$

5.75 La gasolina está compuesta principalmente por hidrocarburos, muchos de los cuales tienen 8 átomos de carbono, llamados *octanos*. Uno de los octanos que arde de manera más limpia es un compuesto llamado 2,3,4-trimetilpentano, que tiene las siguiente fórmula estructural:



La combustión completa de un mol de este compuesto a $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$ da como resultado $\Delta H^\circ = -5064.9$ kJ/mol. **(a)** Escriba una ecuación balanceada para la combustión de 1 mol de $C_8H_{18}(l)$. **(b)** Escriba una ecuación balanceada para la formación de $C_8H_{18}(l)$ a partir de sus elementos. **(c)** Mediante la información en este problema y con los datos de la tabla 5.3, calcule el ΔH_f° para el 2,3,4-trimetilpentano.

5.76 El naftaleno ($C_{10}H_8$) es un compuesto aromático sólido que con frecuencia se vende en forma de bolitas para combatir la polilla. La combustión completa de esta sustancia a 25 °C genera $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ y produce 5154 kJ/mol. **(a)** ¿Escriba las ecuaciones balanceadas para la formación de naftaleno a partir de sus elementos y para su combustión. **(b)** Calcule la entalpía de formación estándar del naftaleno.

5.77 El etanol (C_2H_5OH) actualmente se mezcla con gasolina, y se utilizan como combustible de automóviles. **(a)** Escriba una ecuación balanceada para la combustión del etanol líquido en el aire. **(b)** Calcule el cambio de la entalpía estándar para la reacción, asuma que el $H_2O(g)$ es un producto. **(c)** Calcule el calor producido por litro de etanol cuando hace combustión en condiciones de presión constante. El etanol tiene una densidad de 0.789 g/mL. **(d)** Calcule la masa de CO_2 producida por kJ de calor emitido.

5.78 El metanol (CH_3OH) se utiliza como combustible en automóviles de carreras. **(a)** Escriba una ecuación balanceada para la combustión de metanol líquido en el aire. **(b)** Calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción, asuma que el $H_2O(g)$ es un producto. **(c)** Calcule el calor producido por la reacción por litro de metanol. El metanol tiene una densidad de 0.791 g/mL. **(d)** Calcule la masa de CO_2 producida por kJ de calor emitido.

Alimentos y combustibles

5.79 **(a)** ¿Qué significa el término *valor energético*? **(b)** Como alimento, ¿cuál representa una mayor fuente de energía, 5 g de grasas o 9 g de carbohidratos?

5.80 **(a)** ¿Por qué las grasas son idóneas para almacenar energía en el cuerpo humano? **(b)** Cierta fritura está compuesta por 12% de proteínas, 14% de grasas y el resto de carbohidratos. ¿Qué porcentaje del contenido calórico de este alimento es grasa? **(c)** ¿Cuántos gramos de proteínas suministran el mismo valor energético que 25 g de grasas?

5.81 Una porción de crema de hongos contiene 7 g de grasas, 9 g de carbohidratos y 1 g de proteína. Estime el número de calorías que hay en una porción.

5.82 Una libra de chocolates confitados M&M® contiene 96 g de grasas, 320 g de carbohidratos y 21 g de proteínas. ¿Cuál es el valor energético en kJ de una porción de 42 g (aproximadamente 1.5 oz)? ¿Cuántas Calorías proporciona?

5.83 El calor de combustión de la fructosa, $C_6H_{12}O_6$, es -2812 kJ/mol. Si una fresca y deliciosa manzana que pesa 4.23 oz (120 g) contiene 16.0 g de fructosa, ¿cuál es el contenido calórico que la fructosa aporta a la manzana?

5.84 El calor de combustión del etanol, $C_2H_5OH(l)$, es -1367 kJ/mol. Un lote de vino Sauvignon Blanc contiene 10.6% de etanol en masa. Asuma que la densidad del vino es de

1.0 g/mL. ¿Qué contenido calórico tiene el alcohol (etanol) de un vaso de vino de 6 oz (177 mL)?

5.85 Las entalpías de formación estándar del propino (C_3H_4), propileno (C_3H_6) y propano (C_3H_8) gaseosos son +185.4, +20.4 y −103.8 kJ/mol, respectivamente. **(a)** Calcule el calor desprendido por mol en la combustión de cada sustancia para producir $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$. **(b)** Calcule el calor que se desprende en la combustión de 1 kg de cada sustancia. **(c)** ¿Cuál es el combustible más eficiente en términos del calor que se desprende por unidad de masa?

5.86 Es interesante comparar el "valor energético" de un hidrocarburo en un mundo donde el agente de combustión es el flúor y no el oxígeno. La entalpía de formación del $CF_4(g)$ es −679.9 kJ/mol. ¿Cuál de las dos siguientes reacciones es la más exotérmica?

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$
$$CH_4(g) + 4\,F_2(g) \longrightarrow CF_4(g) + 4\,HF(g)$$

EJERCICIOS ADICIONALES

5.87 A 20 °C (aproximadamente la temperatura ambiente), la velocidad promedio de las moléculas de N_2 en el aire es de 1050 mph. **(a)** ¿Cuál es la velocidad promedio en m/s? **(b)** ¿Cuál es la energía cinética (en J) de una molécula de N_2 que se mueve a esta velocidad? **(c)** ¿Cuál es la energía cinética total de 1 mol de moléculas de N_2 que se mueven a esta velocidad?

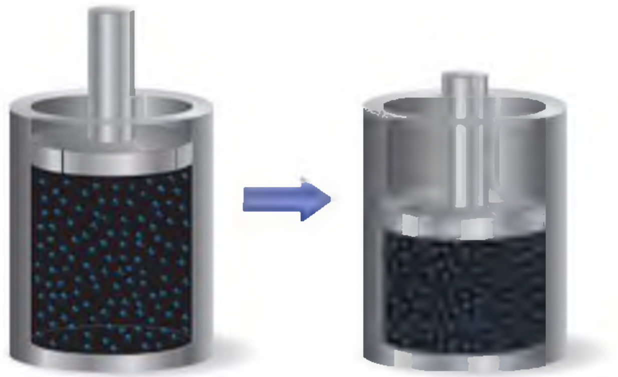
5.88 Suponga que una clavadista olímpica que pesa 52.0 kg ejecuta un clavado recto desde la plataforma de 10 m. En el punto más alto del clavado, la clavadista se encuentra a 10.8 m sobre la superficie del agua. **(a)** ¿Cuál es la energía potencial de la clavadista en la altura máxima del clavado, con respecto a la superficie del agua? **(b)** Asuma que toda la energía potencial de la clavadista se convierte en energía cinética en la superficie del agua, ¿a qué velocidad en m/s entrará la clavadista al agua? **(c)** ¿La clavadista realiza algún trabajo al entrar al agua? Explique su respuesta.

5.89 Cuando un mol de hielo seco, $CO_2(s)$, se convierte en $CO_2(g)$ a presión atmosférica y −78 °C, el calor que absorbe el sistema excede el incremento de la energía interna del CO_2. ¿Por qué sucede esto? ¿Qué sucede con la energía sobrante?

5.90 Las bolsas de aire que proporcionan protección en los automóviles en el caso de un accidente se expanden debido a una rápida reacción química. Desde el punto de vista de los reactivos químicos que forman el sistema, ¿qué signos cree que tengan q y w en el proceso?

[5.91] Una lata de aluminio de un refresco se coloca en un congelador. Más tarde, se observa que la lata se ha reventado y el contenido está congelado. Se realizó trabajo sobre la lata para reventarla. ¿De dónde provino la energía para este trabajo?

[5.92] Una muestra de gas está contenida en un arreglo cilindro-pistón; y experimenta el cambio de estado que muestra el dibujo que aparece a continuación. **(a)** Primero, asuma que el cilindro y el pistón son aislantes térmicos perfectos que no permiten la transferencia de calor. ¿Cuál es el valor de q para el cambio de estado? ¿Cuál es el signo de w para el cambio de estado? ¿Qué podemos decir respecto a ΔE para el cambio de estado? **(b)** Ahora asuma que el cilindro y el pistón están hechos de un conductor térmico tal como un metal. Durante el cambio de estado, el cilindro se calienta al tacto. ¿Cuál es el signo de q para el cambio de estado en este caso? Describa la diferencia en el estado del sistema al final del proceso para los dos casos. ¿Qué puede comentar respecto a los valores relativos de ΔE?



[5.93] Las estalactitas y estalagmitas de piedra caliza se forman en las grutas debido a la siguiente reacción:

$$Ca^{2+}(ac) + 2\,HCO_3^-(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Si se forma 1 mol de $CaCO_3$ a 298 K y 1 atm de presión, la reacción realiza 2.47 kJ de trabajo P-V cuando el CO_2 gaseoso formado regresa a la atmósfera. Al mismo tiempo, se absorben 38.95 kJ de calor del ambiente. ¿Cuáles son los valores de ΔH y de ΔE para esta reacción?

[5.94] Considere los sistemas que aparecen en la figura 5.9. En un caso, la batería se descarga por completo cuando la corriente pasa por un calefactor, y en el otro caso se descarga al operar un ventilador. Ambos casos ocurren a presión constante. En ambos casos el cambio de estado del sistema es el mismo: la batería, que estaba totalmente cargada, queda totalmente descargada. Sin embargo, en uno de los casos el calor desprendido es grande, y en el otro es pequeño. ¿Será el cambio de entalpía el mismo para ambos casos? si no, ¿cómo podemos considerar a la entalpía una función de estado? si lo es, ¿qué puede decir en este caso sobre la relación entre el cambio de entalpía y q, al compararla con otras que ya hemos considerado?

5.95 El cambio de entalpía para derretir hielo a 0 °C y presión atmosférica constante es de 6.01 kJ/mol. Calcule la cantidad de energía requerida para derretir un iceberg moderadamente grande con una masa de 1.25 millones de toneladas métricas. (Una tonelada métrica es igual a 1000 kg).

5.96 Si comparamos la energía asociada con una tormenta de lluvia y aquella asociada con un explosivo convencional, nos damos una idea de la inmensa cantidad de energía asociada con una tormenta. **(a)** El calor de vaporización del agua es de 44.0 kJ/mol. Calcule la cantidad de energía liberada al condensar suficiente vapor de agua para formar 0.50 pulgadas de lluvia sobre un área de una milla cuadrada. **(b)** La energía liberada cuando explota una tonelada de dinamita es de 4.2×10^6 kJ. Calcule el número de toneladas de dinamita necesarias para proporcionar la energía de la tormenta del inciso (a).

5.97 Se diseñó una casa con mecanismos pasivos para aprovechar la energía solar. Al interior de la casa se incorporaron ladrillos que actúan como absorbentes de calor. Cada ladrillo

pesa aproximadamente 1.8 kg. El calor específico del ladrillo es de 1.8 J/g-K. ¿Cuántos ladrillos se deben incorporar en el interior de la casa para proporcionar la misma capacidad calorífica total de 1.7×10^3 gal de agua?

[5.98] Un calorímetro de vasos de café del tipo que aparece en la figura 5.17 contiene 150.0 g de agua a 25.1 °C. Un bloque de cobre metálico que pesa 121.0 g se calienta a 100.4 °C, al colocarlo dentro de un recipiente con agua hirviendo. El calor específico del Cu(*s*) es 0.385 J/g-K. El Cu se agrega al calorímetro, y después de un tiempo el contenido del vaso alcanza una temperatura constante de 30.1 °C. **(a)** Determine la cantidad de calor, en J, que pierde el bloque de cobre. **(b)** Determine la cantidad de calor que gana el agua. El calor específico del agua es 4.18 J/g-K. **(c)** La diferencia entre sus respuestas de los incisos (a) y (b) se debe a la pérdida de calor a través de los vasos de unicel (espuma de poliestireno) y del calor necesario para elevar la temperatura de la pared interior del aparato. La capacidad calorífica del calorímetro es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura del aparato (los vasos y las tapas) en 1 K. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro en J/K. **(d)** ¿Cuál sería la temperatura final del sistema si todo el calor que pierde el bloque de cobre lo absorbiera el agua en el calorímetro?

[5.99] **(a)** Cuando una muestra de 0.235 g de ácido benzoico hace combustión dentro de una bomba calorimétrica, la temperatura alcanza 1.642 °C. Cuando se quema una muestra de 0.265 g de cafeína, $C_8H_{10}O_2N_4$, la temperatura alcanza 1.525 °C. Utilizando el valor de 26.38 kJ/g como el calor de combustión del ácido benzoico, calcule el calor de combustión por mol de cafeína a volumen constante. **(b)** Asuma que existe una incertidumbre de 0.002 °C en cada lectura de temperatura, y que las masas de las muestras se miden con una de 0.001 g, ¿cuál es la incertidumbre del valor calculado para el calor de combustión por mol de cafeína?

5.100 ¿Cuántos gramos de metano [$CH_4(g)$] deben hacer combustión para calentar 1.00 kg de agua de 25.0 a 90.0 °C, asuma que el $H_2O(l)$ es un producto y un 100% de eficiencia en la transferencia de calor?

5.101 Los alimentos listos para comer son alimentos para militares, los cuales pueden calentarse en parrillas sin flama. El calor se produce mediante la siguiente reacción: $Mg(s) + 2\ H_2O(l) \times Mg(OH)_2(s) + H_2(g)$. **(a)** Calcule el cambio de entalpía estándar para esta reacción. **(b)** Calcule el número de gramos de Mg necesarios en esta reacción para liberar suficiente energía para incrementar la temperatura de 25 mL de agua de 15 a 85 °C.

5.102 La combustión de metano en oxígeno puede generar tres productos diferentes que contienen carbono: hollín (partículas de grafito muy finas), $CO(g)$ y $CO_2(g)$. **(a)** Escriba tres ecuaciones balanceadas para la reacción de gas metano con oxígeno para producir estos tres productos. En cada caso asuma que el $H_2O(l)$ es el único producto adicional. **(b)** Determine las entalpías estándar para las reacciones del inciso (a). **(c)** Por qué, cuando el suministro de oxígeno es el adecuado, el $CO_2(g)$ es el producto con carbono que predomina en la combustión del metano?

5.103 **(a)** Calcule la entalpía de formación estándar del diborano (B_2H_6) gaseoso mediante la siguiente información termoquímica:

$$4\ B(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ B_2O_3(s) \qquad \Delta H^\circ = -2509.1\ kJ$$

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -571.7\ kJ$$

$$B_2H_6(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3\ H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -2147.5\ kJ$$

(b) El pentaborano (B_5H_9) es otro hidruro de boro. ¿Cuál experimento o experimentos tendrá que realizar para obtener los datos necesarios para calcular el calor de formación del $B_5H_9(l)$? Explique su respuesta escribiendo y sumando las reacciones químicas aplicables.

5.104 A partir de los siguientes datos para tres combustibles potenciales, calcule cuál de ellos podría proporcionar la mayor energía por unidad de volumen:

Combustible	Densidad a 20° C (g/cm³)	Entalpía molar de combustión kJ/mol
Nitroetano, $C_2H_5NO_2(l)$	1.052	−1368
Etanol, $C_2H_5OH(l)$	0.789	−1367
Metilhidracina, $CH_6N_2(l)$	0.874	−1305

5.105 Los hidrocarburos acetileno (C_2H_2) y benceno (C_6H_6) tienen la misma fórmula empírica. El benceno es un hidrocarburo "aromático", inusualmente estable debido a su estructura. **(a)** Utilizando los datos del apéndice C, determine el cambio de la entalpía estándar para la reacción $3C_2H_2(g) \times C_6H_6(l)$. **(b)** ¿Cuál tiene una entalpía mayor, 3 moles de acetileno gaseoso o 1 mol de benceno líquido? **(c)** Determine el valor energético, en kJ/g, del acetileno y del benceno.

[5.106] El amoniaco, (NH_3) hierve a −33 °C; a esta temperatura tiene una densidad de 0.81 g/cm³. La entalpía de formación de $NH_3(g)$ es −46.2 kJ/mol, y la entalpía de vaporización del $NH_3(l)$ es de 23.2 J/mol. Calcule el cambio de entalpía, al quemar 1 L de NH_3 líquido en el aire para obtener $N_2(g)$ y $H_2O(g)$. ¿Cómo se compara esto con el ΔH de la combustión completa de 1 L de metanol líquido, $CH_3OH(l)$? Para el $CH_3OH(l)$, su densidad a 25 °C es 0.792 g/cm³, y el ΔH_f° es igual a −239 kJ/mol.

[5.107] A continuación se listan tres hidrocarburos comunes que contienen cuatro carbonos, junto con sus entalpías de formación estándar:

Hidrocarburo	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)
1,3-butadieno	$C_4H_6(g)$	111.9
1-buteno	$C_4H_8(g)$	1.2
n-butano	$C_4H_{10}(g)$	−124.7

(a) Para cada una de estas sustancias, calcule la entalpía molar de combustión a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. **(b)** Calcule el valor energético en kJ/g de cada uno de estos compuestos. **(c)** Para cada hidrocarburo, determine el porcentaje en masa de hidrógeno. **(d)** Mediante la comparación de sus respuestas a los incisos (b) y (c), proponga una relación entre el contenido de hidrógeno y el valor energético de los hidrocarburos.

5.108 Los dos azúcares comunes, glucosa ($C_6H_{12}O_6$) y sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), son carbohidratos. Sus entalpías de formación estándar aparecen en la tabla 5.3. Mediante estos datos: **(a)** calcule la entalpía de combustión molar a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ para los dos azúcares; **(b)** calcule la entalpía de combustión por gramo de cada azúcar; **(c)** determine cómo se compara su respuesta al inciso (b) con el valor energético promedio de los carbohidratos explicados en la sección 5.8.

5.109 Un hombre de 200 lb de peso decide aumentar a su rutina de ejercicio el subir tres tramos de escaleras (45 ft) 20 veces por día. Se da cuenta de que el trabajo necesario para incrementar su energía potencial de esta manera le permitirá comer una orden extra de papas a la francesa, 245 Cal, sin subir de peso. ¿Será correcta esta suposición?

5.110 El Sol proporciona cerca de 1.0 kilowatt de energía por cada metro cuadrado de superficie (1.0 kW/m^2, donde un watt = 1 J/s). Las plantas producen un equivalente aproximado de 0.20 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) por hora por metro cuadrado. Suponiendo que la sacarosa se produce de la siguiente manera, calcule el porcentaje de luz solar utilizada para producir sacarosa.

$$12\,CO_2(g) + 11\,H_2O(l) \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + 12\,O_2(g) \qquad \Delta H = 5645\text{ kJ}$$

[5.111] Se estima que la cantidad de dióxido de carbono neta generada por fotosíntesis sobre la superficie de la Tierra es de 5.5×10^{16} g/yd de CO_2. Asuma que todo el carbono se convierte en glucosa. **(a)** Calcule la energía almacenada por fotosíntesis sobre la superficie de la Tierra por año en kJ. **(b)** Calcule la velocidad promedio de conversión de energía solar en energía vegetal en MW (1 W = 1 J/s). Una planta nuclear grande produce alrededor de 10^3 MW. ¿Cuántas plantas nucleares como ésa son necesarias para igualar la conversión de energía solar?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

5.112 Considere la combustión de una sola molécula de $CH_4(g)$ para formar $H_2O(l)$ como producto. **(a)** ¿Cuánta energía, en J, se produce durante esta reacción? **(b)** Un fotón de rayos X típico tiene una energía de 8 keV. ¿Cómo se compara la energía de combustión con la energía de un fotón de rayos X?

5.113 Considere la disolución de NaCl en agua, como aparece en la figura 4.3. Asuma que el sistema consta de 0.1 mol de NaCl y 1 L de agua. Si consideramos que el NaCl se disuelve fácilmente en el agua y que sus iones son estabilizados en gran medida por ella, como aparece en la figura, ¿es correcto concluir que la disolución de NaCl en agua da como resultado una menor entalpía para el sistema? Explique su respuesta. ¿Cuál evidencia experimental analizaría para comprobar la respuesta anterior?

5.114 Considere las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción no balanceadas en disolución acuosa:

$$Ag^+(ac) + Li(s) \longrightarrow Ag(s) + Li^+(ac)$$
$$Fe(s) + Na^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Na(s)$$
$$K(s) + H_2O(l) \longrightarrow KOH(ac) + H_2(g)$$

(a) Balancee cada una de las siguientes reacciones. **(b)** Mediante los datos del apéndice C, calcule $\Delta H°$ para cada una de las reacciones. **(c)** Basándose en los valores que obtuvo para $\Delta H°$, ¿cuál de las reacciones esperaría que tuviera condiciones termodinámicas favorables? (esto es, ¿cuál esperaría que fuera espontánea?) **(d)** Utilice la serie de actividad para predecir cuál de estas reacciones deben ocurrir. (Sección 4.4) ¿Estos resultados coinciden con lo que concluyó en el inciso (c) de este problema?

[5.115] Considere las siguientes reacciones de neutralización de ácidos que involucran la base fuerte NaOH(ac):

$$HNO_3(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaNO_3(ac) + H_2O(l)$$
$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$
$$NH_4^+(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NH_3(ac) + Na^+(ac) + H_2O(l)$$

(a) Mediante los datos del apéndice C, calcule el $\Delta H°$ para cada una de las reacciones. **(b)** Como vimos en la sección 4.3, el ácido nítrico y el ácido clorhídrico son ácidos fuertes. Escriba las ecuaciones iónicas netas para la neutralización de estos ácidos. **(c)** Compare los valores de $\Delta H°$ para las dos primeras reacciones. ¿Qué puede concluir? **(d)** En la tercera ecuación el $NH_4^+(ac)$ actúa como un ácido. Basándose en el valor de $\Delta H°$ para esta reacción, ¿cree que es un ácido fuerte o un ácido débil? Explique su respuesta.

5.116 Considere dos disoluciones, la primera consiste en 50.0 mL de $CuSO_4$ 1.00 *M* y la segunda en 50.0 mL de KOH 2.00 *M*. Cuando las dos disoluciones se mezclan dentro de un calorímetro a presión constante, se forma un precipitado y la temperatura de la mezcla se eleva de 21.5 a 27.7 °C. **(a)** Antes de mezclarse, ¿cuántos gramos de Cu están presentes en la disolución de $CuSO_4$? **(b)** Prediga la identidad del precipitado en la reacción. **(c)** Escriba las ecuaciones iónicas netas y completas para la reacción que ocurre cuando se mezclan las dos disoluciones. **(d)** A partir de los datos calorimétricos, calcule el ΔH para la reacción que ocurre en la mezcla. Asuma que el calorímetro absorbe solamente una cantidad de calor insignificante, que el volumen total de la disolución es de 100.0 mL, y que el calor específico y la densidad de la disolución después de mezclarse son los mismos que los del agua pura.

5.117 La reacción de precipitación entre el $AgNO_3(ac)$ y el NaCl(ac) se lleva a cabo de la siguiente manera:

$$AgNO_3(ac) + NaCl(ac) \longrightarrow NaNO_3(ac) + AgCl(s)$$

(a) Utilizando el apéndice C, calcule el $\Delta H°$ para la ecuación iónica neta de esta reacción. **(b)** ¿Qué valor esperaría que tuviera $\Delta H°$ para la ecuación molecular global, en comparación con el valor para la ecuación iónica neta? Explique su respuesta. **(c)** Utilice los resultados de los incisos (a) y (b) junto con los datos del apéndice C, para determinar el valor del $\Delta H_f°$ del $AgNO_3(ac)$.

[5.118] Una muestra de un hidrocarburo hace combustión completa en $O_2(g)$ para producir 21.83 g de $CO_2(g)$, 4.47 g de $H_2O(g)$ y 311 kJ de calor. **(a)** ¿Cuál es la masa de la muestra de hidrocarburo que hizo combustión? **(b)** ¿Cuál es la fórmula empírica del hidrocarburo? **(c)** Calcule el valor de $\Delta H_f°$ por cada unidad de la fórmula empírica del hidrocarburo. **(d)** ¿Cree que el hidrocarburo es uno de los que aparecen listados en el apéndice C? Explique su respuesta.

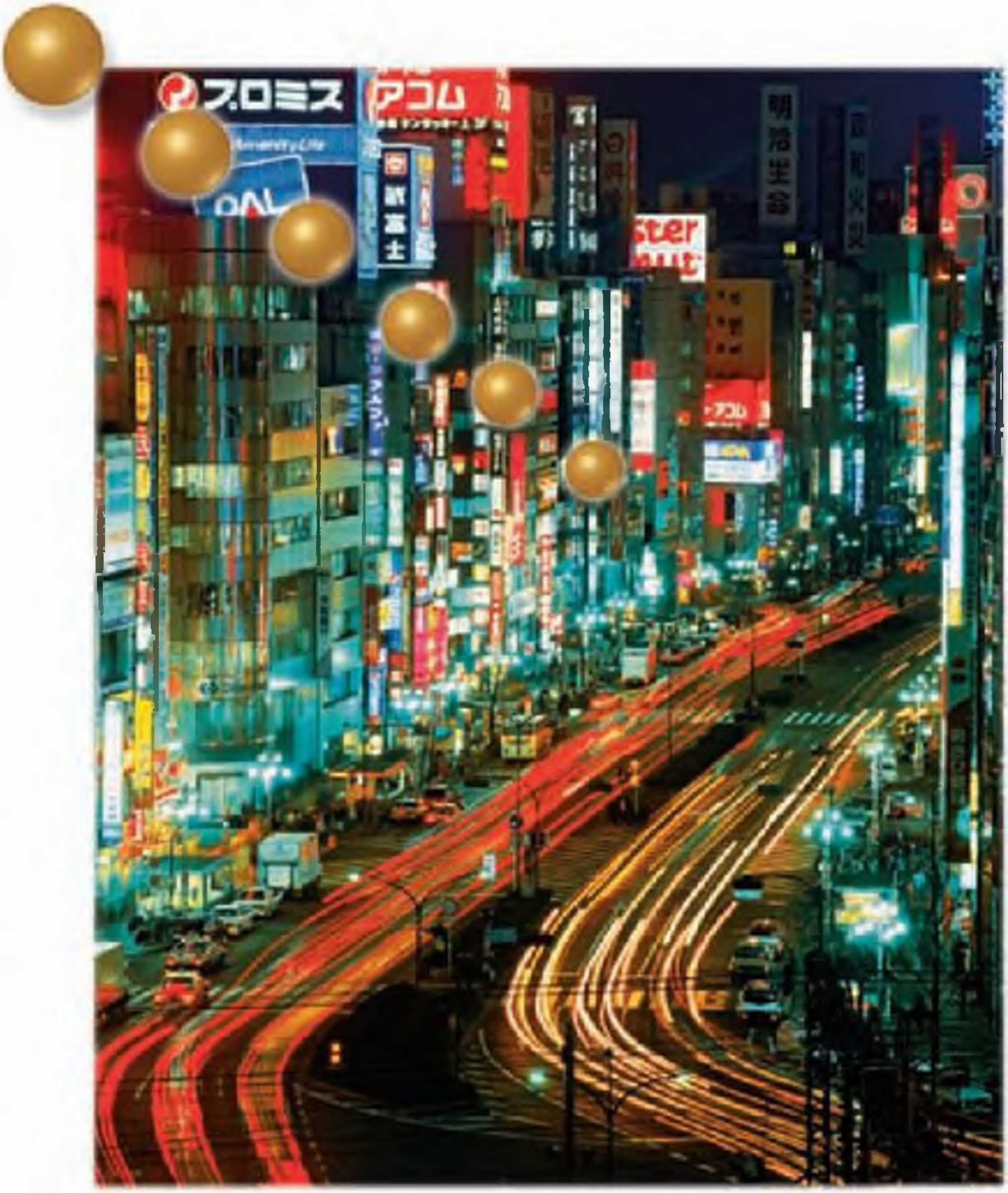
5.119 La molécula del metano, CH_4, tiene la geometría que muestra la figura 2.21. Imagine un proceso hipotético en el cuál la molécula de metano se "expande", extendiendo simultáneamente los cuatro enlaces de C–H hasta el infinito. Entonces tenemos el proceso

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4\,H(g)$$

(a) Compare este proceso con la inversa de la reacción que representa la entalpía de formación estándar. **(b)** Calcule el cambio de entalpía en cada caso. ¿Cuál es el proceso más endotérmico? ¿Qué explica la diferencia en los valores de $\Delta H°$? **(c)** Suponga que 3.45 g de $CH_4(g)$ reaccionan con 1.22 g $F_2(g)$, y se forman $CF_4(g)$ y HF(g) como productos únicos. ¿Cuál es el reactivo limitante en esta reacción? Si la reacción se efectúa a presión constante, ¿qué cantidad de calor se libera?

CAPÍTULO 6

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS ÁTOMOS



LOS TUBOS DE VIDRIO DE LAS LUCES DE NEÓN contienen diversos gases que pueden ser excitados con electricidad. La luz se produce cuando los átomos excitados eléctricamente regresan a sus estados de más baja energía.

A CONTINUACIÓN...

6.1 La naturaleza ondulatoria de la luz
Aprenderemos que la luz (energía radiante, o *radiación electromagnética*) tiene propiedades ondulatorias y, por lo tanto, se caracteriza por su *longitud de onda*, *frecuencia* y *velocidad*.

6.2 Energía cuantizada y fotones
Veremos que diversos experimentos indican que la radiación electromagnética presenta también propiedades de partícula y puede describirse en términos de *fotones*, "partículas" de luz.

6.3 Espectros de líneas y el modelo de Bohr
Analizaremos el hecho de que los átomos emiten luz de colores característicos (*espectros de líneas*), cuando se les estimula adecuadamente. Los espectros de líneas proporcionan claves sobre el acomodo de los electrones en los átomos. Los experimentos muestran que los electrones existen sólo en ciertos niveles de energía alrededor de un núcleo, y que la energía está relacionada con el movimiento que realiza un electrón de un nivel a otro. El modelo atómico de Bohr representa al átomo como un sistema solar en miniatura, en el que el núcleo del átomo sería el "Sol" alrededor del cual orbitan los electrones, como lo hacen los planetas.

6.4 El comportamiento ondulatorio de la materia
Veremos que la materia también tiene propiedades ondulatorias que se manifiestan en una escala atómica. Debido a la dualidad fundamental partícula-onda de la materia, resulta imposible determinar de manera simultánea la posición y el movimiento exactos de un electrón en un átomo (*Principio de incertidumbre de Heisenberg*).

6.5 Mecánica cuántica y orbitales atómicos
Descubriremos que la mecánica clásica trata a la materia como partículas, mientras que la mecánica cuántica la trata como ondas. Veremos que es posible describir la existencia del electrón en los átomos pensando en el electrón como una onda permanente que rodea al núcleo. Las *funciones de onda* que describen matemáticamente la posición del electrón y la energía de un átomo se conocen como *orbitales atómicos*. Los orbitales pueden describirse con una notación abreviada mediante los *números cuánticos*.

6.6 Representaciones de orbitales
Veremos cómo dibujar orbitales e interpretar gráficas de la densidad electrónica.

6.7 Átomos polielectrónicos
Reconoceremos que los niveles de energía de un electrón en un átomo se alteran cuando se encuentran varios electrones en el átomo. El electrón en sí tiene una propiedad mecánica-cuántica llamada *espín*. El *principio de exclusión de Pauli* establece que dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (tres para el orbital y uno para el espín). Por lo tanto, un orbital puede tener un máximo de dos electrones.

6.8 Configuraciones electrónicas
En esta sección nos daremos cuenta de que conocer las energías de los orbitales, así como algunas características fundamentales de los electrones descritas por la *ley de Hund*, nos permiten determinar la forma en que los electrones se distribuyen en los diferentes orbitales de un átomo (*configuraciones electrónicas*).

6.9 Configuraciones electrónicas y la tabla periódica
Observaremos que la configuración electrónica de un átomo se relaciona con la ubicación del elemento en la tabla periódica.

¿QUÉ SUCEDE CUANDO alguien enciende una luz de neón? Los electrones de los átomos de neón, los cuales se excitan hacia un nivel de energía más alto por medio de la electricidad, emiten luz cuando regresan hacia un nivel de energía más bajo. El agradable resplandor que resulta se explica mediante uno de los decubrimientos más revolucionarios del siglo XX, es decir, la *teoría cuántica*. Esta teoría explica mucho del comportamiento de los electrones en los átomos. Veremos que el comportamiento de los electrones de un átomo es muy diferente a cualquier cosa que veamos en nuestro mundo macroscópico.

En este capítulo estudiaremos la teoría cuántica y su importancia en la química. Comenzaremos analizando más de cerca la naturaleza de la luz y cómo la teoría cuántica cambió nuestra descripción de ella. Exploraremos algunas de las herramientas que se utilizan en la *mecánica cuántica*, la "nueva" física que tuvo que desarrollarse para describir correctamente a los átomos. Después utilizaremos la teoría cuántica para

▲ **Figura 6.1 Ondas en el agua.** El movimiento de un barco en el agua forma ondas. La variación regular de las crestas y valles nos permite percibir el movimiento, o *propagación*, de las ondas.

describir los arreglos de los electrones en los átomos, lo que conocemos como la **estructura electrónica** de los átomos. La estructura electrónica de un átomo se refiere al número de electrones en un átomo, así como a la distribución de los electrones alrededor del núcleo y sus energías. Veremos que la descripción cuántica de la estructura electrónica de los átomos nos ayuda a entender el arreglo elegante de los elementos en la tabla periódica; por ejemplo, por qué el helio y el neón son gases no reactivos, mientras que el sodio y el potasio son metales blandos reactivos. En los siguientes capítulos veremos cómo se utilizan los conceptos de la teoría cuántica para explicar las tendencias en la tabla periódica y la formación de enlaces entre átomos.

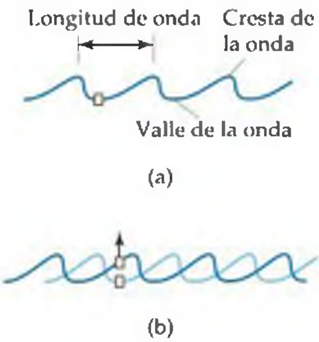
6.1 LA NATURALEZA ONDULATORIA DE LA LUZ

Gran parte del conocimiento actual sobre la estructura electrónica de los átomos provino del análisis de la luz que emiten o absorben las sustancias. Sin embargo, para comprender la estructura electrónica debemos aprender primero un poco más sobre la luz. La luz que podemos apreciar con nuestros ojos, *luz visible*, es un ejemplo de **radiación electromagnética**. Debido a que ésta transporta la energía a través del espacio, también se le conoce como *energía radiante*. Existen muchos tipos de radiación electromagnética además de la luz visible. Estas diferentes formas, como las ondas de radio que llevan la música hasta nuestros radios, la radiación infrarroja (calor) de una chimenea ardiente y los rayos X que utiliza un dentista pueden parecer muy diferentes entre sí, pero comparten ciertas características fundamentales.

Todos los tipos de radiación electromagnética se mueven a través del vacío a una velocidad de 3.00×10^8 m/s, la *velocidad de la luz*. Todas tienen características ondulatorias parecidas a las ondas que se mueven en el agua. Las ondas en el agua resultan de la energía que se le transmite, tal vez por lanzar una piedra al agua o por el movimiento de un barco en la superficie del agua (Figura 6.1 ◄). Esta energía se hace evidente por los movimientos hacia arriba y hacia abajo del agua.

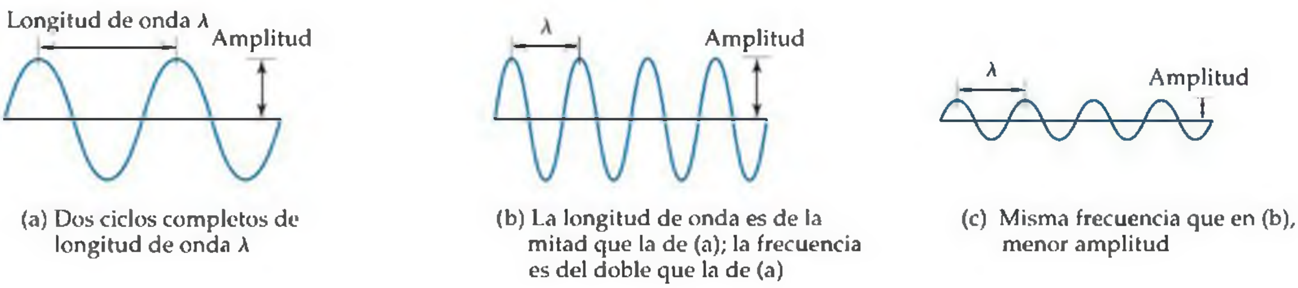
La sección transversal de una onda de agua (Figura 6.2 ◄) muestra que es periódica, lo que significa que el patrón de las crestas y valles se repite a intervalos regulares. La distancia entre dos crestas adyacentes (o entre dos valles adyacentes) se conoce como **longitud de onda**. El número de longitudes de onda completas, o *ciclos*, que pasan por un punto dado cada segundo es la **frecuencia** de la onda. Podemos medir la frecuencia de una onda en el agua contando el número de veces por segundo que un corcho en el agua se mueve en un ciclo completo de movimientos hacia arriba y hacia abajo.

Al igual que con las ondas de agua podemos asignar una frecuencia y una longitud a las ondas electromagnéticas, como muestra la figura 6.3▼. Éstas y otras



▲ **Figura 6.2 Características de las ondas de agua.** (a) La distancia entre los puntos correspondientes en cada onda se conoce como *longitud de onda*. En este dibujo, los dos puntos correspondientes son dos crestas, pero podrían ser otros dos puntos correspondientes, como dos valles adyacentes. (b) El número de veces por segundo que el corcho se mueve hacia arriba y hacia abajo se conoce como *frecuencia* de la onda.

▼ **Figura 6.3 Características de las ondas electromagnéticas.** La energía radiante tiene características ondulatorias; ésta consiste en ondas electromagnéticas. Observe que entre más corta es la longitud de onda, λ, mayor es la frecuencia, ν. La longitud de onda en (b) es la mitad de larga que en (a), y la frecuencia de la onda en (b) es, por lo tanto, el doble de grande que la frecuencia en (a). La *amplitud* de la onda se relaciona con la intensidad de la radiación, la cual es la máxima extensión de la oscilación de la onda. En estos diagramas la amplitud se mide como la distancia vertical entre la línea media de la onda y su cresta. Las ondas en (a) y (b) tienen la misma amplitud. La onda en (c) tiene la misma frecuencia que la de (b), pero su amplitud es menor.



ondas características de la radiación electromagnética se deben a las oscilaciones periódicas en las intensidades de los campos eléctrico y magnético asociados con la radiación.

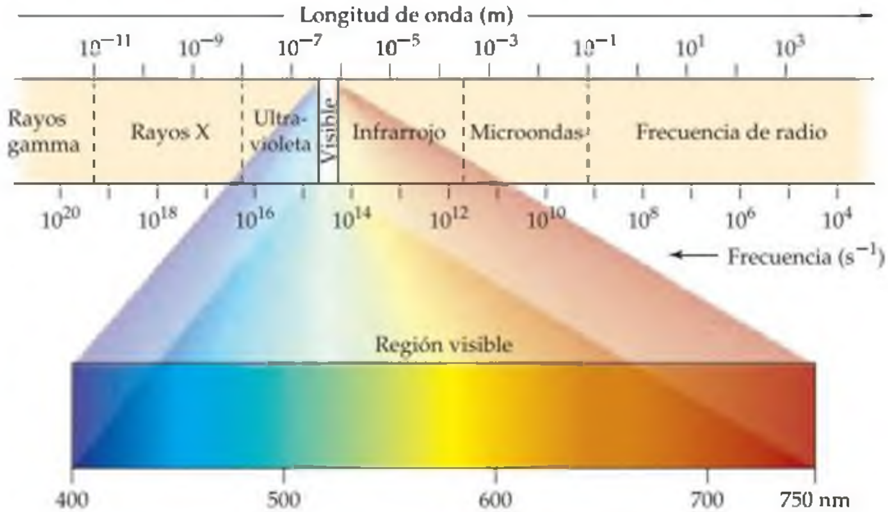
La velocidad de las ondas de agua puede variar dependiendo de cómo son creadas; por ejemplo, las ondas producidas por una lancha motora veloz viajan más rápido que las producidas por un bote de remos. En contraste, toda la radiación electromagnética se mueve a la misma velocidad, es decir, la velocidad de la luz. Como resultado, la longitud de onda y la frecuencia de la radiación electromagnética siempre se relacionan de manera directa. Si la longitud de onda es grande, existirán menos ciclos de la onda pasando por un punto cada segundo, y la frecuencia será menor. De forma inversa, para una onda con alta frecuencia, la onda debe tener una longitud de onda corta, es decir, la distancia entre las crestas de las ondas es pequeña. Esta relación inversa entre la frecuencia y la longitud de onda de la radiación electromagnética puede expresarse mediante la ecuación

$$c = \lambda\nu \qquad [6.1]$$

donde c es la velocidad de la luz, λ (lambda) es la longitud de onda y ν (nu) es la frecuencia.

¿Por qué las distintas formas de radiación electromagnética tienen propiedades diferentes? Sus diferencias se deben a sus distintas longitudes de onda, las cuales se expresan en unidades de longitud. La figura 6.4 ▲ muestra los distintos tipos de radiación electromagnética en orden creciente de longitud de onda, una visualización llamada *espectro electromagnético*. Observe que las longitudes de onda abarcan un intervalo enorme. Las longitudes de onda de los rayos gamma son parecidas a los diámetros del núcleo de un átomo, mientras que las longitudes de ondas de las ondas de radio pueden ser más largas que un campo de fútbol. Observe también que la luz visible, la que corresponde a las longitudes de onda de entre 400 y 700 nm (4×10^{-7} m a 7×10^{-7} m), es una porción extremadamente pequeña del espectro electromagnético. Podemos ver la luz visible gracias a las reacciones químicas que desencadena en nuestros ojos. La unidad de longitud generalmente elegida para expresar la longitud de onda depende del tipo de radiación, como muestra la tabla 6.1 ▼.

La frecuencia se expresa en ciclos por segundo, una unidad también conocida como *hertz* (Hz). Como se entiende que hay ciclos involucrados, las unidades de frecuencia en general se dan simplemente como “por segundo”, lo cual se denota como s^{-1} o /s. Por ejemplo, una frecuencia de 820 kilohertz (kHz), una frecuencia típica para una estación de radio AM, podría escribirse como 820 kHz, 820,000 Hz, 820,000 s^{-1} u 820,000/s.



▲ **Figura 6.4 Espectro electromagnético.** Las longitudes de onda del espectro oscilan desde los rayos gamma que son muy cortas, hasta las ondas de radio que son muy largas. Observe que el color de la luz visible puede expresarse cuantitativamente mediante la longitud de onda.

TABLA 6.1 ■ Unidades comunes de longitud de onda para radiación electromagnética

Unidad	Símbolo	Longitud (m)	Tipo de radiación
Angstrom	Å	10^{-10}	Rayos X
Nanómetro	nm	10^{-9}	Ultravioleta, visible
Micrómetro	μm	10^{-6}	Infrarrojo
Milímetro	mm	10^{-3}	Microonda
Centímetro	cm	10^{-2}	Microonda
Metro	m	1	TV, radio
Kilómetro	km	1000	Radio

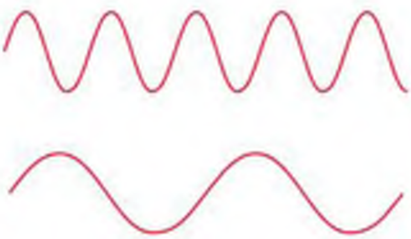
Un panorama detallado — LA VELOCIDAD DE LA LUZ

¿Cómo sabemos que la luz tiene una velocidad y que no se mueve infinitamente rápido?

A finales del siglo XVII, el astrónomo danés Ole Rømer (1644-1710) midió las órbitas de varias lunas de Júpiter. Estas lunas se mueven mucho más rápido que la nuestra; tienen órbitas de 1-7 días y son eclipsadas por la sombra de Júpiter en cada revolución. Durante muchos meses, Rømer midió las discrepancias de hasta 10 minutos en los tiempos de estas órbitas. Razonó que una explicación posible para las discrepancias era que Júpiter se encontraba más lejos de la Tierra en diferentes momentos del año. Entonces, la luz del Sol, la cual se reflejaba en Júpiter y finalmente en su telescopio, tenían que viajar más lejos en diferentes épocas del año. Los datos de Rømer condujeron a una estimación de 3.5×10^8 m/s para la velocidad de la luz. En 1704, Isaac Newton (1643-1727) utilizó estimaciones de la distancia del Sol a la Tierra y el tiempo que necesitaba la luz para recorrer esa distancia para calcular la velocidad de la luz como $2.4 - 2.7 \times 10^8$ m/s.

En 1927, A.A. Michelson (1852-1931) realizó un famoso experimento para determinar la velocidad de la luz. Michelson configuró un sistema de espejos giratorios en la cima del Monte Wilson en el sur de California (Figura 6.5 ▶). El sistema de espejos reflejaba la luz desde la cima del Monte Wilson hasta la cima del Monte San Antonio, a 22 millas de distancia, en donde otro sistema de espejos reflejaba de regreso la luz hacia el Monte Wilson. Si la velocidad de la luz era instantánea, o un múltiplo exacto de la velocidad de regreso desde el espejo giratorio, el punto de luz reflejado aparecería exactamente superpuesto en el punto original. Michelson pudo cambiar la velocidad del espejo giratorio y medir pequeños desplazamientos en la posición del punto reflejado. El valor para la velocidad de la luz (en el aire), según este experimento es de $2.9980 \pm 0.0002 \times 10^8$ m/s. La principal fuente de error es la distancia entre los espejos en las cimas de ambas montañas, la cual se midió dentro de un quinto de pulgada en 22 millas.

▲ **Figura 6.5 Vista del Monte San Antonio desde la cima del Monte Wilson.** Hay una distancia entre las montañas de 22 millas.



EJERCICIO RESUELTO 6.1 | Conceptos de longitud de onda y frecuencia

Al margen aparecen dos ondas electromagnéticas. **(a)** ¿Qué onda tiene mayor frecuencia? **(b)** Si una onda representa la luz visible y la otra representa radiación infrarroja, ¿cuál es cuál?

SOLUCIÓN

(a) La onda de abajo tiene mayor longitud de onda (una distancia mayor entre las crestas). A mayor longitud de onda, menor frecuencia ($\nu = c/\lambda$). Por lo tanto, la onda inferior tiene menor frecuencia y la superior tiene mayor frecuencia.

(b) El espectro electromagnético (Figura 6.4) indica que la radiación infrarroja tiene una longitud de onda mayor que la luz visible. Entonces, la onda inferior corresponde a la radiación infrarroja.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Si una de las ondas al margen representa luz azul y la otra luz roja, ¿cuál es cuál?

Respuesta: La porción extendida de luz visible de la figura 6.4 nos indica que la luz roja tiene una mayor longitud de onda que la luz azul. La onda inferior tiene mayor longitud de onda (menor frecuencia), por lo que sería la luz roja.

EJERCICIO RESUELTO 6.2 | Cómo calcular la frecuencia a partir de la longitud de onda

La luz amarilla emitida por una lámpara de vapor de sodio para alumbrado público tiene una longitud de onda de 589 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta radiación?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la longitud de onda, λ, de la radiación y se nos pide calcular su frecuencia, ν.

Estrategia: La relación entre la longitud de onda (la cual conocemos) y la frecuencia (que es la incógnita) se da por la ecuación 6.1. Podemos resolver esta ecuación para ν y

después utilizar los valores de λ y c para obtener una respuesta numérica (la velocidad de la luz, c, es una constante fundamental cuyo valor es 3.00×10^8 m/s).

Resolución: Al resolver la ecuación 6.1 para la frecuencia tenemos $\nu = c/\lambda$. Cuando sustituimos los valores de c y λ, observamos que las unidades de longitud de estas dos cantidades son diferentes. Convertimos la longitud de onda de nanómetros a metros para que las unidades se cancelen:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \left(\frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{589 \text{ nm}}\right)\left(\frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}}\right) = 5.09 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Comprobación: Esta alta frecuencia es razonable debido a la longitud de onda corta. Las unidades son adecuadas, ya que la frecuencia tiene unidades de "por segundo", o s^{-1}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Un láser utilizado en cirugía de la vista para unir las retinas desprendidas produce una radiación con una longitud de onda de 640.0 nm. Calcule la frecuencia de esta radiación. **(b)** Una estación de radio FM transmite radiación electromagnética a una frecuencia de 103.4 MHz (megahertz; MHz $= 10^6$ s^{-1}). Calcule la longitud de onda de esta radiación. La velocidad de la luz es 2.998×10^8 m/s, con cuatro cifras significativas.
Respuestas: **(a)** 4.688×10^{14} s^{-1}, **(b)** 2.901 m.

PIÉNSELO UN POCO

Los rayos X penetran nuestro cuerpo, pero no por luz visible. ¿Esto se debe a que los rayos X viajan más rápido que la luz visible?

6.2 ENERGÍA CUANTIZADA Y FOTONES

Aunque el modelo ondulatorio de la luz explica muchos aspectos de su comportamiento, no puede explicar varios fenómenos. Tres de éstos son importantes en particular para que comprendamos cómo interactúa la radiación electromagnética con los átomos: (1) la emisión de luz que proviene de objetos calientes (llamada *radiación de cuerpo negro*, debido a que los objetos estudiados se ven negros antes de calentarse); (2) la emisión de electrones proveniente de superficies metálicas en las que incide la luz (*efecto fotoeléctrico*), y (3) la emisión de luz de átomos de gas electrónicamente excitados (*espectros de emisión*). En esta sección estudiaremos los dos primeros fenómenos y en la sección 6.3 el tercero.

Objetos calientes y cuantización de energía

Cuando los sólidos se calientan, emiten radiación, como muestra el brillo rojo de los quemadores de una estufa eléctrica, y la luz blanca brillante de una bombilla de tungsteno. La distribución de la longitud de onda de la radiación depende de la temperatura; un objeto caliente que se torna rojo se encuentra menos caliente que uno que se torna blanco (Figura 6.6 ▶). A finales del siglo XIX, varios físicos estudiaron este fenómeno tratando de entender la relación entre la temperatura, la intensidad y las longitudes de onda de las radiaciones emitidas. Las leyes de la física que prevalecían entonces no podían explicar estas observaciones.

▲ **Figura 6.6 El color como una función de la temperatura.** El color e intensidad de la luz emitida por un objeto caliente depende de la temperatura del objeto. La temperatura es mayor en el centro de este flujo de acero fundido. Como resultado, la luz emitida desde el centro es más intensa, y tiene una longitud de onda menor.

En 1900 un físico alemán, llamado Max Planck (1858-1947), resolvió el problema asumiendo que los átomos sólo podían emitir o absorber energía en "paquetes" discretos de cierto tamaño mínimo. Planck dio el nombre de **cuanto** (lo que significa "cantidad fija") a la cantidad más pequeña de energía que puede emitirse o absorberse como radiación electromagnética. Propuso que la energía, E, de un solo cuanto es igual a una constante por la frecuencia de la radiación:

$$E = h\nu \qquad [6.2]$$

La constante h se conoce como **constante de Planck** y tiene un valor de 6.626×10^{-34} joules-segundo (J-s). De acuerdo con la teoría de Planck, la materia puede emitir o absorber energía sólo en múltiplos enteros de $h\nu$, tal como $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, y así sucesivamente. Por ejemplo, si la cantidad de energía emitida por un átomo es $3h\nu$, decimos que se emitieron 3 cuantos de energía. Como la energía

▲ **Figura 6.7 Un modelo de energía cuantizada.** La energía potencial de una persona que sube por una rampa (a) se incrementa de manera uniforme y continua, mientras que la de una persona que sube por una escalera (b) se incrementa de escalón en escalón, de forma cuantizada.

puede liberarse sólo en cantidades específicas, decimos que las energías permitidas están *cuantizadas*; sus valores están restringidos a ciertas cantidades. Se demostró que la propuesta revolucionaria de Planck de que la energía está cuantizada era correcta, y en 1918 se le otorgó el Premio Nobel de Física por su trabajo sobre la teoría cuántica.

Si la idea de energías cuantizadas parece extraña, podría ser útil plantear una analogía entre una rampa y una escalera (Figura 6.7 ◀). Cuando usted sube por una rampa, su energía potencial se incrementa de forma uniforme y continua. Cuando sube por una escalera, sólo puede subir *sobre* escalones individuales, no *entre* ellos, por lo que su energía potencial se restringe a ciertos valores, y por lo tanto está cuantizada.

Si la teoría cuántica de Planck es correcta, ¿por qué sus efectos no son más evidentes en nuestra vida cotidiana? ¿Por qué los cambios de energía parecen continuos y no cuantizados, o "escalonados"? Observe que la constante de Planck es un número extremadamente pequeño. Así, un cuanto de energía, $h\nu$, es una cantidad extremadamente pequeña. Las reglas de Planck sobre la ganancia o pérdida de energía siempre son las mismas, ya sea que se refieran a objetos cuyos tamaños se encuentren en la escala cotidiana o a objetos microscópicos. Sin embargo, con los objetos macroscópicos cotidianos, la ganancia o pérdida de un solo cuanto de energía pasa desapercibida por completo. En contraste, cuando tratamos con materia en el nivel atómico, el efecto de las energías cuantizadas es mucho más significativo.

PIÉNSELO UN POCO

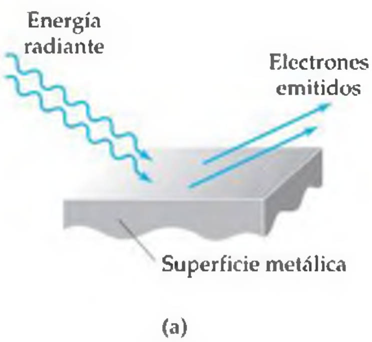
La temperatura de las estrellas se mide a través de sus colores. Por ejemplo, las estrellas rojas tienen una temperatura menor que las blancas azuladas. ¿De qué forma esta escala de temperatura es consistente con la suposición de Planck?

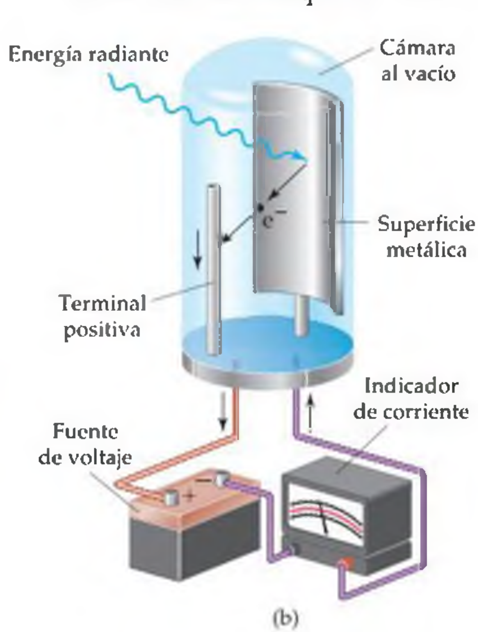
El efecto fotoeléctrico y los fotones

Algunos años después de que Planck presentara su teoría, los científicos comenzaron a ver su utilidad en un gran número de observaciones experimentales. Reconocieron que la teoría de Planck llevaba consigo las semillas de una revolución en la forma en que vemos el mundo físico. En 1905, Albert Einstein (1879-1955) utilizó la teoría cuántica de Planck para explicar el **efecto fotoeléctrico**, el cual se ilustra en la figura 6.8 ◀. Los experimentos habían mostrado que la luz que incidía en una superficie metálica limpia ocasionaba que la superficie emitiera electrones. Cada metal tiene una frecuencia mínima de luz debajo de la cual no se emiten electrones. Por ejemplo, la luz con una frecuencia de $4.60 \times 10^{14}\ s^{-1}$ o mayor ocasionará que el cesio metálico emita electrones, pero la luz con una frecuencia menor no tiene efecto alguno.

Para explicar el efecto fotoeléctrico, Einstein asumió que la energía radiante que incidía sobre la superficie metálica no se comportaba como una onda, sino como si se tratara de un flujo de paquetes diminutos de energía. Cada paquete de energía, llamado **fotón**, se comporta como una partícula diminuta. Al ampliar la teoría

▼ **Figura 6.8 El efecto fotoeléctrico.** Cuando los fotones provenientes de una energía suficientemente grande chocan contra una superficie metálica, el metal emite electrones, como en (a). El efecto fotoeléctrico es la base de la fotocelda que aparece en (b). Los electrones emitidos son atraídos hacia la terminal positiva. Como resultado, fluye corriente en el circuito. Las fotoceldas se utilizan en medidores de luz fotográficos, así como en diversos dispositivos electrónicos.





cuántica de Planck, Einstein dedujo que cada fotón debía tener una energía igual a la constante de Planck por la frecuencia de la luz:

$$\text{Energía del fotón} = E = h\nu \qquad [6.3]$$

Por lo tanto, la misma energía radiante está cuantizada.

En condiciones adecuadas, un fotón puede incidir sobre una superficie metálica y ser absorbido. Cuando esto ocurre, el fotón puede transferir su energía a un electrón del metal. Se necesita cierta cantidad de energía, llamada *función trabajo*, para que un electrón supere las fuerzas de atracción que lo retienen en el metal. Si los fotones de la radiación que inciden sobre el metal tienen menos energía que la función trabajo, los electrones no adquieren la energía suficiente para que se emitan de la superficie metálica, incluso si el haz de luz es intenso. Si los fotones de la radiación tienen energía suficiente, los electrones son emitidos desde el metal. Si los fotones tienen más de la energía mínima requerida (energía de umbral) para liberar electrones, el exceso de energía se hace evidente como la energía cinética de los electrones emitidos. Einstein ganó el Premio Nobel de Física en 1921 por explicar el efecto fotoeléctrico.

Para comprender mejor lo que es un fotón, imagine que tiene una fuente de luz que produce radiación con una sola longitud de onda. Además suponga que prende y apaga la luz cada vez más rápido para generar destellos de energía cada vez más pequeños. La teoría fotónica de Einstein nos indica que en algún momento obtendríamos el destello más pequeño de energía, dado por $E = h\nu$. El destello más pequeño de energía consiste en un solo fotón de luz.

EJERCICIO RESUELTO 6.3 | Energía de un fotón

Calcule la energía de un fotón de luz amarilla con una longitud de onda de 589 nm.

SOLUCIÓN

Análisis: Nuestro objetivo es calcular la energía, E, de un fotón, dada $\lambda = 589$ nm.

Estrategia: Utilizamos la ecuación 6.1 para convertir la longitud de onda en frecuencia:

$$\nu = c/\lambda$$

Después utilizamos la ecuación 6.3 para calcular la energía:

$$E = h\nu$$

Resolución: La frecuencia, ν, se calcula a partir de la longitud de onda dada, como muestra el Ejercicio resuelto 6.2:

$$\nu = c/\lambda = 5.09 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$$

El valor de la constante de Planck, h, está dada tanto en el texto como en la tabla de constantes físicas que aparece en la portada interior del libro, por lo que podemos calcular con facilidad E:

$$E = (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J-s})(5.09 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}) = 3.37 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Comentario: Si un fotón de energía radiante proporciona 3.37×10^{-19} J, entonces un mol de estos fotones proporcionará

$$(6.02 \times 10^{23}\ \text{fotones/mol})(3.37 \times 10^{-19}\ \text{J/fotón}) = 2.03 \times 10^{5}\ \text{J/mol}$$

Ésta es la magnitud de las entalpías de reacción (Sección 5.4), por lo que la radiación puede romper enlaces químicos para producir lo que conocemos como *reacciones fotoquímicas*.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Un láser emite luz con una frecuencia de $4.69 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. ¿Cuál es la energía de un fotón de la radicación de este láser? **(b)** Si el láser emite una pulsación de energía que contiene 5.0×10^{17} fotones de esta radiación, ¿cuál es la energía total de esta pulsación? **(c)** Si el láser emite 1.3×10^{-2} J de energía durante una pulsación, ¿cuántos fotones se emiten durante esa pulsación?
Respuestas: **(a)** 3.11×10^{-19} J, **(b)** 0.16 J, **(c)** 4.2×10^{16} fotones.

La idea de que la energía de la luz depende de su frecuencia nos ayuda a comprender los diversos efectos que tienen distintos tipos de radiación electromagnética sobre la materia. Por ejemplo, la frecuencia alta (longitud de onda corta) de los rayos X (Figura 6.4) ocasiona que los fotones de los rayos X tengan tanta energía

▲ **Figura 6.9 Gigantes de la cuántica.** Niels Bohr (izquierda) con Albert Einstein. Bohr (1885-1962) hizo contribuciones importantes a la teoría cuántica. De 1911 a 1913 Bohr estudió en Inglaterra; primero trabajó con J. J. Thomson en la Cambridge University, y después con Ernest Rutherford en la Manchester University. En 1914 publicó su teoría cuántica del átomo y en 1922 se le otorgó el Premio Nobel de Física.

como para ocasionar daño a los tejidos e incluso cáncer. Por lo tanto, las señales que normalmente se colocan alrededor del equipo de rayos X nos advierten sobre la alta radiación de energía.

Aunque la teoría de Einstein considera a la luz como un flujo de partículas y no como una onda, y explica el efecto fotoeléctrico y muchas otras observaciones, también plantea un dilema. ¿La luz es una onda o consiste en partículas? La única forma de resolver este dilema es adoptar lo que podría parecer una posición muy inusual: debemos considerar que la luz posee tanto características ondulatorias como partículas y, según la situación, se comportará más como una onda o más como partículas. Pronto veremos que esta naturaleza dual de la luz también es característica de la materia.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué tiene más energía, un fotón de luz infrarroja o un fotón de luz ultravioleta?

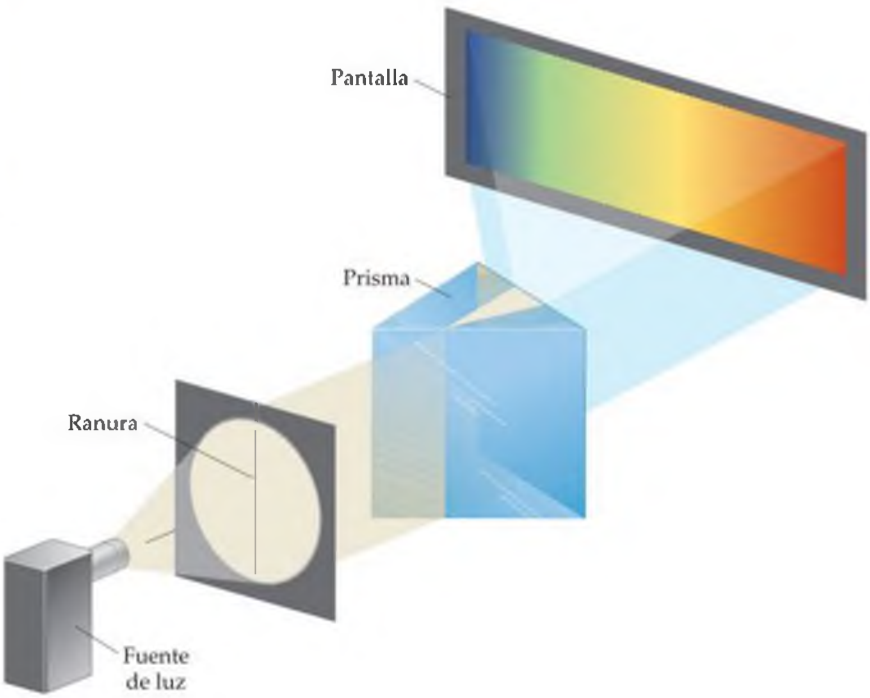
6.3 ESPECTROS DE LÍNEAS Y EL MODELO DE BOHR

El trabajo de Planck y Einstein preparó el camino para comprender cómo se acomodan los electrones en los átomos. En 1913, el físico danés Niels Bohr (Figura 6.9 ▲) ofreció una explicación teórica sobre los *espectros de líneas*, otro fenómeno que confundió a los científicos durante el siglo XIX. Primero analizaremos este fenómeno y después consideraremos la manera en que Bohr utilizó las ideas de Planck y Einstein.

Espectros de líneas

Una fuente particular de energía radiante puede emitir una sola longitud de onda, como en el caso de la luz de un láser (Figura 6.10 ◄). Se dice que la radiación compuesta por una sola longitud de onda es *monocromática*. Sin embargo, la mayoría de las fuentes comunes de radiación, incluyendo las bombillas y las estrellas, producen radiación que contiene muchas longitudes de onda distintas. Un **espectro** se produce cuando la radiación de tales fuentes se separa en sus diferentes componentes de longitud de onda. La figura 6.11 ▼ muestra cómo un prisma dispersa la luz en sus longitudes de onda componentes, a partir de una fuente de luz. El espectro resultante consiste en una gama continua de colores; el violeta se fusiona

▲ **Figura 6.10 Radiación monocromática.** El láser produce luz con una sola longitud de onda, a la que llamamos *luz monocromática*. Diferentes tipos de láser producen luz con distintas longitudes de onda. La fotografía muestra haces de diversos láser que producen luz visible de distintos colores. Otros tipos de láser producen luz que no es visible, incluyendo los de luz infrarroja y ultravioleta.



► **Figura 6.11 Creación de un espectro.** Un espectro continuo visible se produce cuando un haz angosto de luz blanca pasa a través de un prisma. La luz blanca podría ser la luz solar o la de una lámpara incandescente.

con el azul, el azul con el verde, y así sucesivamente, sin separaciones entre ellos. Esta gama de colores, la cual contiene luz de todas las longitudes de onda, se conoce como **espectro continuo**. El ejemplo más común de un espectro continuo es el arco iris que se produce cuando las gotas de lluvia o la neblina actúan como prismas y dispersan la luz solar.

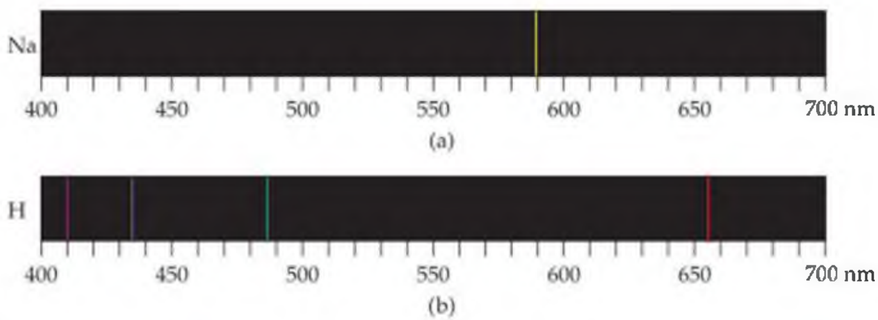
No todas las fuentes de radiación producen un espectro continuo. Cuando un alto voltaje se aplica a tubos que contienen diferentes gases a presión reducida, los gases emiten distintos colores de luz (Figura 6.12 ►). La luz que emite el gas neón es el conocido brillo rojo-naranja de muchas luces de "neón", mientras que el vapor de sodio emite la luz amarilla característica de algunas modernas lámparas de alumbrado público. Cuando la luz que proviene de dichos tubos pasa a través de un prisma, sólo observaremos algunas longitudes de onda que están presentes en los espectros resultantes, como muestra la figura 6.13 ▼. Cada longitud de onda está representada por una línea de color, separada por regiones negras en uno de estos espectros. Un espectro que contiene radiación de sólo longitudes de onda específicas se conoce como **espectro de líneas**.

▲ **Figura 6.12 Emisión atómica.** Diferentes gases emiten luz de distintos colores característicos debido a la excitación por una descarga eléctrica: (a) hidrógeno, (b) neón.

Cuando a mediados del siglo XIX los científicos detectaron por primera vez el espectro de líneas del hidrógeno, quedaron fascinados por su simplicidad. En esa época, sólo se observaron las cuatro líneas de la región visible del espectro, como se ve en la figura 6.13. Estas líneas corresponden a longitudes de onda de 410 nm (violeta), 434 nm (azul), 486 nm (azul-verde) y 656 nm (rojo). En 1885, un maestro de escuela suizo, llamado Johann Balmer, mostró que las longitudes de onda de estas cuatro líneas visibles de hidrógeno se ajustaban a una fórmula sorprendentemente simple que relacionaba las longitudes de onda del espectro de líneas visible con enteros. Más tarde se encontraron líneas adicionales en las regiones del ultravioleta e infrarroja del espectro del hidrógeno. Pronto la ecuación de Balmer se extendió a una más general, llamada *ecuación de Rydberg*, la cual permitió calcular las longitudes de onda de todas las líneas espectrales del hidrógeno:

$$\frac{1}{\lambda} = (R_H)\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad [6.4]$$

En esta fórmula, λ es la longitud de onda de una línea espectral, R_H es la *constante de Rydberg* ($1.096776 \times 10^7\ \text{m}^{-1}$), y n_1 y n_2 son enteros positivos, con n_2 mayor que n_1. ¿Cómo podría explicarse la notable simplicidad de esta ecuación? Se necesitaron casi 30 años más para responder a esta pregunta.



◄ **Figura 6.13 Espectros de líneas.** Espectros obtenidos por la descarga eléctrica al (a) Na, (b) H. Sólo se produce luz de algunas longitudes de onda específicas, como muestran las líneas de colores de los espectros.

El modelo de Bohr

El descubrimiento de Rutherford sobre la naturaleza nuclear del átomo ∞∞ (Sección 2.2) sugiere que el átomo puede considerarse como un "sistema solar microscópico" en el que los electrones orbitan alrededor del núcleo. Para explicar el espectro de líneas del hidrógeno, Bohr asumió que los electrones se movían en órbitas circulares alrededor del núcleo. Sin embargo, de acuerdo con la física clásica, una partícula cargada eléctricamente (como un electrón) que se mueve en una trayectoria circular debe perder continuamente energía mediante la emisión de radiación electromagnética. Al perder energía, el electrón debe caer en espiral dentro del núcleo cargado positivamente. Es evidente que esta caída en espiral no ocurre,

ya que los átomos del hidrógeno son estables. Entonces, ¿cómo podemos explicar esta aparente violación a las leyes de la física? Bohr abordó este problema de forma similar a como lo hizo Planck con el problema sobre la naturaleza de la radiación emitida por objetos calientes: Bohr asumió que las leyes de la física que prevalecían eran inadecuadas para describir todos los aspectos de los átomos. Además, Bohr adoptó la idea de Planck de que las energías están cuantizadas.

Bohr basó su modelo en tres postulados:

1. Sólo las órbitas con ciertos radios, correspondientes a ciertas energías definidas, son permitidas para el electrón de un átomo de hidrógeno.
2. Un electrón en una órbita permitida tiene una energía específica y es un estado de energía "permitido". Un electrón en un estado de energía permitido no irradiará energía y, por lo tanto, no caerá en espiral dentro del núcleo.
3. La energía es emitida o absorbida por un electrón sólo cuando el electrón cambie de un estado de energía permitido hacia otro. Esta energía es emitida o absorbida como un fotón, $E = h\nu$.

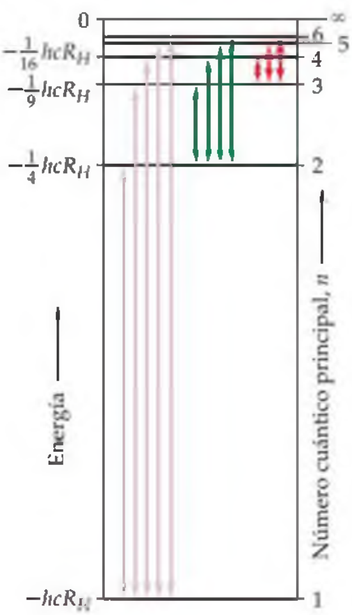
PIÉNSELO UN POCO

Antes de leer más sobre los detalles del modelo de Bohr, reflexione cómo explican el hecho de que el gas hidrógeno emite un espectro de líneas (Figura 6.13), en lugar de un espectro continuo.

Los estados de energía del átomo de hidrógeno

A partir de sus tres postulados y utilizando las ecuaciones clásicas de movimiento y de interacción de cargas eléctricas, Bohr calculó las energías correspondientes a cada órbita permitida para el electrón del átomo de hidrógeno. Al final, las energías que Bohr calculó se ajustaron a la fórmula

$$E = (-hcR_H)\left(\frac{1}{n^2}\right) = (-2.18 \times 10^{-18}\,\mathrm{J})\left(\frac{1}{n^2}\right) \qquad [6.5]$$



▲ **Figura 6.14 Niveles de energía del átomo de hidrógeno en el modelo de Bohr.** Las flechas se refieren a las transiciones del electrón de un estado de energía permitido a otro. Los estados que aparecen corresponden a $n = 1$ hasta $n = 6$, y el estado para $n = \infty$ para el que la energía, E, es igual a cero.

En esta ecuación, h, c y R_H son la constante de Planck, la velocidad de la luz, y la constante de Rydberg, respectivamente. El producto de estas tres constantes es igual a 2.18×10^{-18} J. El entero n, el cual puede tener valores enteros de 1, 2, 3, ... hasta infinito (∞), se conoce como *número cuántico principal*. Cada órbita corresponde a un valor diferente de n, y el radio de la órbita se hace más grande conforme n se incrementa. Por lo tanto, la primera órbita permitida (la más cercana al núcleo) tiene $n = 1$, la siguiente órbita permitida (la segunda más cercana al núcleo) tiene $n = 2$, y así sucesivamente. El electrón en el átomo de hidrógeno puede estar en cualquier órbita permitida. La ecuación 6.5 nos indica que la energía que el electrón tendrá, dependerá de la órbita en la que se encuentre.

Las energías del electrón del átomo de hidrógeno dadas por la ecuación 6.5 son valores negativos para todos los valores de n. Entre más baja sea la energía (más negativa), el átomo será más estable. La energía más baja (más negativa) corresponde a $n = 1$. Conforme n aumenta, la energía se vuelve sucesivamente menos negativa y, por lo tanto, aumenta. Podemos comparar la situación con una escalera de mano en la que los escalones están numerados de abajo hacia arriba. Entre más se sube por la escalera (el mayor valor de n), la energía es mayor. Al estado de menor energía ($n = 1$, análogo al escalón de hasta abajo), se le conoce como **estado basal** (o fundamental) del átomo. Cuando el electrón se encuentra en una órbita de mayor energía (menos negativa), $n = 2$ o mayor, se dice que el átomo se encuentra en un **estado excitado**. La figura 6.14 ◄ muestra la energía del electrón del átomo de hidrógeno para varios valores de n.

¿Qué ocurre con el radio de la órbita y con la energía conforme n se hace infinitamente grande? El radio se incrementa de acuerdo con n^2, por lo que llegamos a un punto en el que el electrón está separado por completo del núcleo. Cuando $n = \infty$, la energía es cero:

$$E = (-2.18 \times 10^{-18}\,\mathrm{J})\left(\frac{1}{\infty^2}\right) = 0$$

Por lo tanto, el estado en el que el electrón es separado del núcleo es el estado de referencia, o de energía cero, del átomo de hidrógeno. Este estado de energía cero es mayor en energía que los estados con energías negativas.

En su tercer postulado, Bohr asumió que el electrón podía "pasar" de un estado de energía permitido hacia otro absorbiendo o emitiendo fotones cuya energía radiante correspondiera exactamente a la diferencia de energía entre los dos estados. La energía debe ser absorbida por un electrón para que se mueva hacia un estado de energía más alto (uno con un valor mayor de n). Por el contrario, la energía radiante es emitida cuando un electrón pasa hacia un estado de menor energía (uno con un valor menor de n). Entonces, si el electrón pasa desde un estado inicial que tiene una energía E_i hacia un estado final de energía E_f, el cambio de energía es

$$\Delta E = E_f - E_i = E_{\text{fotón}} = h\nu \qquad [6.6]$$

Por lo tanto, el modelo de Bohr de los estados del átomo de hidrógeno establece que sólo las frecuencias específicas de luz que satisfacen la ecuación 6.6 pueden ser absorbidas o emitidas por el átomo.

Al sustituir la expresión de energía de la ecuación 6.5 en la ecuación 6.6 y, si recordamos que $\nu = c/\lambda$, tenemos

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = (-2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \qquad [6.7]$$

En esta ecuación n_i y n_f son los números cuánticos principales de los estados inicial y final del átomo, respectivamente. Si n_f es menor que n_i, el electrón se mueve más cerca del núcleo y ΔE es un número negativo, lo que indica que el átomo libera energía. Por ejemplo, si el electrón se mueve de $n_i = 3$ a $n_f = 1$, tenemos

$$\Delta E = (-2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}\right) = (-2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})\left(\frac{8}{9}\right) = -1.94 \times 10^{-18}\ \text{J}$$

Si conocemos la energía del fotón emitido, podemos calcular su frecuencia o su longitud de onda. Para la longitud de onda tenemos

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J-s})(3.00 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{1.94 \times 10^{-18}\ \text{J}} = 1.03 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

En este cálculo no incluimos el signo negativo de la energía, ya que la longitud de onda y la frecuencia siempre se informan como cantidades positivas. La dirección del flujo de energía se indica diciendo que se ha *emitido* un fotón de longitud de onda de 1.03×10^{-7} m.

Si resolvemos la ecuación 6.7 para $1/\lambda$, encontramos que esta ecuación, derivada de la teoría de Bohr, corresponde a la ecuación de Rydberg, ecuación 6.4, la cual se obtuvo mediante datos experimentales:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{-hcR_H}{hc}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

Por lo tanto, la existencia de líneas espectrales discretas puede atribuirse a los cambios cuantizados de los electrones entre los niveles de energía, es decir cuando los electrones pasan de un nivel de energía a otro (transición electrónica).

PIÉNSELO UN POCO

Cuando el electrón de un átomo de hidrógeno pasa de la órbita $n = 3$ a la órbita $n = 7$, ¿absorbe o emite energía?

EJERCICIO RESUELTO 6.4 | **Transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno**

Con ayuda de la figura 6.14, pronostique cuál de las siguientes transiciones electrónicas produce una línea espectral con la longitud de onda más larga: $n = 2$ a $n = 1$, $n = 3$ a $n = 2$ o $n = 4$ a $n = 3$.

SOLUCIÓN

La longitud de onda se incrementa cuando la frecuencia disminuye ($\lambda = c/\nu$). Entonces, la longitud de onda más larga se asociará con la frecuencia más baja. De acuerdo con la ecuación de Planck, $E = h\nu$, la frecuencia más baja está asociada con la energía más baja. En la figura 6.14 la línea vertical más corta representa el menor cambio de energía. Por lo tanto, la transición $n = 4$ a $n = 3$ produce la línea con la longitud de onda más larga (la de frecuencia más baja).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Indique en cada uno de los siguientes casos si la transición electrónica emite energía o si requiere la absorción de energía: **(a)** $n = 3$ a $n = 1$; **(b)** $n = 2$ a $n = 4$.
Respuestas: **(a)** emite energía, **(b)** requiere la absorción de energía.

Limitaciones del modelo de Bohr

Aunque el modelo de Bohr explica el espectro de líneas del átomo de hidrógeno, no puede explicar el espectro de otros átomos, o lo hace de forma burda. Bohr también eludió el problema de por qué el electrón con carga negativa no caería en el núcleo con carga positiva con la simple suposición de que no ocurriría. Por lo tanto, existe un problema al describir a un electrón sólo como una pequeña partícula que gira alrededor del núcleo. Como veremos en la sección 6.4, el electrón presenta propiedades ondulatorias, un hecho que debe considerar cualquier modelo aceptable sobre estructura electrónica. Como resultado, el modelo de Bohr sólo fue un paso importante en el camino hacia el desarrollo de un modelo más completo. Lo más importante del modelo de Bohr es que introdujo dos ideas fundamentales que también se encuentran en el modelo actual: (1) los electrones sólo existen en ciertos niveles discretos de energía, que están descritos por números cuánticos, y (2) la energía tiene que ver con el movimiento de un electrón de un nivel a otro. Ahora comenzaremos a desarrollar al sucesor del modelo de Bohr, lo cual requiere que analicemos más de cerca el comportamiento de la materia.

6.4 EL COMPORTAMIENTO ONDULATORIO DE LA MATERIA

En los años que siguieron al desarrollo del modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno, la naturaleza dual de la energía radiante se volvió un concepto conocido. Según las circunstancias experimentales, la radiación parece tener tanto carácter ondulatorio como de partícula (fotón). Louis de Broglie (1892-1987), quien trabajando en su tesis doctoral en física en la Sorbona de París, amplió esta idea de una manera audaz. Si la energía radiante pudiera, en condiciones adecuadas, comportarse como si fuera un flujo de partículas, la materia, en condiciones adecuadas, ¿podría presentar las propiedades de una onda? Suponga que el electrón que orbita alrededor del núcleo de un átomo de hidrógeno pudiera considerarse como una onda, con una longitud de onda característica, en lugar de considerarse como una partícula. De Broglie sugirió que cuando el electrón se mueve alrededor del núcleo, está asociado con una longitud de onda particular. Propuso que la longitud de onda característica del electrón, o de cualquier otra partícula, depende de su masa, m, y de su velocidad, v (donde h es la constante de Planck):

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad [6.8]$$

La cantidad mv de cualquier objeto se conoce como su **momento**. De Broglie utilizó el término **ondas de materia** para describir las características ondulatorias de partículas de material.

Debido a que la hipótesis de De Broglie es aplicable para toda la materia, cualquier objeto de masa m y velocidad v daría origen a una onda de materia característica. Sin embargo, la ecuación 6.8 indica que la longitud de onda asociada con un objeto de tamaño común, como una pelota de golf, es tan pequeñita que saldría completamente del alcance de cualquier posible observación. Esto no sucede con un electrón, ya que su masa es demasiado pequeña, como veremos en el Ejercicio resuelto 6.5.

EJERCICIO RESUELTO 6.5 | Ondas de materia

¿Cuál es la longitud de onda de un electrón que se mueve a una velocidad de 5.97×10^6 m/s? La masa del electrón es 9.11×10^{-31} kg.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la masa, m, y la velocidad, v, del electrón, y debemos calcular su longitud de onda, λ, según De Broglie.

Estrategia: La longitud de onda de una partícula en movimiento está dada por la ecuación 6.8, por lo que λ se calcula sustituyendo las cantidades conocidas, h, m y v. Sin embargo, al hacerlo, debemos tener cuidado con las unidades.

Resolución: Si utilizamos el valor de la constante de Planck,

$$h = 6.626 \times 10^{-34}\ \text{J-s}$$

y recordamos que

$$1\ \text{J} = 1\ \text{kg-m}^2/\text{s}^2$$

tenemos lo siguiente:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J-s})}{(9.11 \times 10^{-31}\ \text{kg})(5.97 \times 10^{6}\ \text{m/s})}\left(\frac{1\ \text{kg-m}^2/\text{s}^2}{1\ \text{J}}\right)$$

$$= 1.22 \times 10^{-10}\ \text{m} = 0.122\ \text{nm} = 1.22\ \text{Å}$$

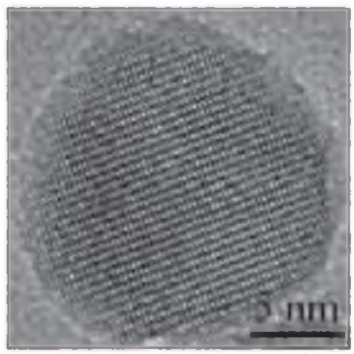
Comentario: Si comparamos este valor con las longitudes de onda de la radiación electromagnética que aparece en la figura 6.4, vemos que la longitud de onda de este electrón es aproximadamente la misma que la de los rayos X.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la velocidad de un neutrón cuya longitud de onda de De Broglie es de 500 pm. La masa de un neutrón está dada en la tabla que aparece en el interior de la contraportada de este libro.
Respuesta: 7.92×10^2 m/s.

Años después de que De Broglie publicó su teoría, las propiedades ondulatorias del electrón se demostraron de manera experimental. Cuando se pasaron electrones a través de un cristal, fueron difractados por el cristal, tal como los rayos X se difractan. Por lo tanto, un flujo de electrones en movimiento presenta el mismo tipo de comportamiento ondulatorio que la radiación electromagnética.

La técnica de difracción de electrones se ha desarrollado mucho. Por ejemplo, en el microscopio electrónico se utilizan las características ondulatorias de los electrones para obtener imágenes en la escala atómica. Este microscopio es una herramienta importante para estudiar fenómenos superficiales con muy altas magnificaciones. Los microscopios electrónicos puede magnificar objetos 3,000,000 veces (x), bastante más de lo que se puede hacer con la luz visible (1000x), ya que la longitud de onda de los electrones es demasiado pequeña comparada con la de la luz visible. La figura 6.15 ▶ es una fotografía de una imagen tomada con un microscopio electrónico.



▲ **Figura 6.15 Los electrones como ondas.** Los puntos que ven en esta micrografía de transmisión electrónica son columnas de átomos. Su espaciado regular en el nivel atómico demuestra que este material es cristalino. Como este cristal tiene tan sólo 15 nm de diámetro, se trata de un nanocristal, el cual tiene propiedades inusuales que explicaremos en el capítulo 12.

PIÉNSELO UN POCO

Un jugador de béisbol lanza una bola rápida que se mueve a 95 millas por hora. ¿Esa pelota en movimiento generará ondas de materia? Si lo hace, ¿podemos observarlas?

El principio de incertidumbre

El descubrimiento de las propiedades ondulatorias de la materia dio lugar a nuevas e interesantes preguntas sobre física clásica. Por ejemplo, considere una pelota que baja rodando por una rampa. Por medio de las ecuaciones de física clásica podemos calcular la posición, la dirección del movimiento y la velocidad de la pelota en cualquier momento y con gran exactitud. ¿Podemos hacer lo mismo con un

▲ **Figura 6.16 Werner Heisenberg (1901-1976).** Durante su trabajo como asistente posdoctoral de Niels Bohr, Heisenberg formuló su famoso principio de incertidumbre. A la edad de 25 fue nombrado jefe del departamento de física teórica de la Universidad de Leipzig. A los 32 años fue uno de los científicos más jóvenes en recibir el Premio Nobel.

electrón, el cual presenta propiedades ondulatorias? Una onda se extiende en el espacio, y por lo tanto su posición no está exactamente definida. Entonces podríamos anticipar que resulta imposible determinar con exactitud en dónde se ubica un electrón en un momento específico.

El físico alemán Werner Heisenberg (Figura 6.16 ◀) propuso que la naturaleza dual de la materia presenta una limitación fundamental sobre cómo saber con certeza tanto la posición como el momento de cualquier objeto. La limitación se vuelve importante sólo cuando tratamos con materia en el nivel subatómico (es decir, con masas tan pequeñas como la de un electrón). El principio de Heisenberg se conoce como el **principio de incertidumbre**. Cuando se aplica a los electrones de un átomo, este principio establece que es inherentemente imposible conocer de manera simultánea tanto el momento exacto del electrón como su posición exacta en el espacio.

Heisenberg relacionó matemáticamente la incertidumbre de la posición (Δx) y la incertidumbre del momento $\Delta(mv)$ con una cantidad que involucra a la constante de Planck:

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi} \qquad [6.9]$$

Un breve cálculo ilustra las tremendas implicaciones del principio de incertidumbre. El electrón tiene una masa de 9.11×10^{-31} kg, y se mueve a una velocidad promedio de 5×10^6 m/s en un átomo de hidrógeno. Supongamos que conocemos la velocidad con una incertidumbre de 1% (es decir, una incertidumbre de $0.01)(5 \times 10^6 \text{ m/s}) = 5 \times 10^4$ m/s), y que ésta es la única fuente importante de incertidumbre en el momento, por lo que $\Delta(mv) = m\Delta v$. Entonces podemos utilizar la ecuación 6.9 para calcular la incertidumbre en la posición del electrón:

$$\Delta x \geq \frac{h}{4\pi m \Delta v} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J-s})}{4\pi(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(5 \times 10^4 \text{ m/s})} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Como el diámetro de un átomo de hidrógeno es de aproximadamente 1×10^{-10} m, la incertidumbre tiene una magnitud mayor que el tamaño del átomo. Por lo tanto, en realidad no tenemos idea de la ubicación del electrón dentro del átomo. Por otra parte, si repitiéramos el cálculo con un objeto de masa común, como una pelota de tenis, la incertidumbre sería tan pequeña que resultaría irrelevante. En ese caso, m es grande y Δx está fuera del alcance de medición, por lo que no tiene consecuencias prácticas.

La hipótesis de De Broglie y el principio de incertidumbre de Heisenberg forman la base de una nueva y más aplicable teoría sobre la estructura atómica. En este nuevo enfoque, se abandona cualquier intento por definir con precisión la ubicación y el momento instantáneos del electrón. Se reconoce la naturaleza ondulatoria del electrón, y su comportamiento se describe en términos apropiados de ondas. El resultado es un modelo que describe con precisión la energía del electrón, y describe su ubicación no de forma exacta, pero sí en términos de probabilidades.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la razón principal por la que debe considerarse el principio de incertidumbre cuando se habla de electrones y de otras partículas subatómicas, pero no es tan necesario cuando se habla de nuestro mundo macroscópico?

6.5 MECÁNICA CUÁNTICA Y ORBITALES ATÓMICOS

En 1926, el físico austriaco Erwin Schrödinger (1887-1961) propuso una ecuación, ahora conocida como ecuación de onda de Schrödinger, la cual incorpora tanto el comportamiento ondulatorio como el de partícula del electrón. Este trabajo abrió una forma nueva para tratar con las partículas subatómicas, conocido como *mecánica cuántica* o *mecánica ondulatoria*. La aplicación de la ecuación de Schrödinger requiere cálculos avanzados, y no nos ocuparemos de los detalles de este enfoque.

Un panorama detallado MEDICIÓN Y EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Siempre que se realiza cualquier medición, existe cierta incertidumbre. Nuestra experiencia con objetos de dimensiones comunes, como pelotas, trenes o equipo de laboratorio, nos indica que al utilizar los instrumentos más precisos, podemos disminuir la incertidumbre de una medición. De hecho, podríamos esperar que la incertidumbre en una medición pudiera hacerse indefinidamente pequeña. Sin embargo, el principio de incertidumbre establece que existe un límite real en la exactitud de las mediciones. Este límite no es una restricción sobre la buena fabricación de instrumentos, sino que es inherente a la naturaleza. Este límite no tiene consecuencias prácticas cuando se trata con objetos de tamaño común, pero sus implicaciones son enormes cuando se trata con partículas subatómicas, como los electrones.

Para medir un objeto, debemos perturbarlo, al menos un poco, con nuestro dispositivo de medición. Imagine que utiliza una linterna para localizar una pelota grande de hule en un cuarto oscuro. Usted ve la pelota cuando la luz de la linterna incide en la pelota y se refleja en sus ojos. Cuando un haz de fotones incide sobre un objeto de este tamaño, casi no altera su posición o momento. Sin embargo, imagine que desea localizar un electrón de forma similar haciendo incidir una luz sobre algún detector. Los objetos pueden ser localizados con una exactitud no mayor que la longitud de onda de la radiación utilizada. Por lo tanto, si queremos una medición exacta de la posición de un electrón, debemos utilizar una longitud de onda corta. Esto significa que deben emplearse fotones de alta energía. Entre más energía tienen los fotones, es mayor el momento que transfieren al electrón cuando inciden sobre él, lo cual cambia el movimiento del electrón de manera impredecible. El intento de medir exactamente la posición del electrón introduce una incertidumbre considerable en su momento; el acto de medir la posición del electrón en un instante provoca que nuestro conocimiento sobre su posición futura sea inexacto.

Entonces, suponga que utilizamos fotones con mayor longitud de onda. Debido a que estos fotones tienen menos energía, el momento del electrón no cambiará de manera considerable durante la medición, pero se tendrá menos posibilidades de conocer su posición exacta. *Ésta es la esencia del principio de incertidumbre: existe incertidumbre en el conocimiento simultáneo de la posición o el momento del electrón que no puede reducirse más allá de un cierto nivel mínimo.* Entre más se conozca uno con exactitud, menos se conocerá el otro con esa exactitud. Aunque nunca podemos conocer la posición exacta y el momento del electrón, podemos hablar de la probabilidad de que se encuentre en ciertas posiciones del espacio. En la sección 6.5 presentamos un modelo del átomo que proporciona la probabilidad de encontrar electrones con energías específicas en ciertas posiciones de los átomos.

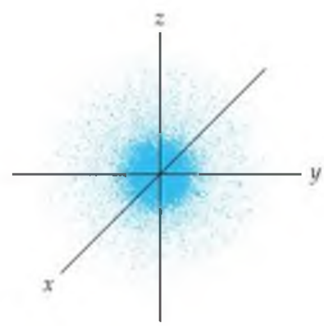
***Ejercicios relacionados:* 6.45 y 6.46.**

Sin embargo, consideraremos de manera cualitativa los resultados que él obtuvo, ya que nos proporciona una forma nueva y poderosa de visualizar la estructura electrónica. Comencemos analizando la estructura electrónica del átomo más sencillo, el hidrógeno.

De la misma forma en que al pulsar la cuerda de una guitarra ésta vibra como una onda estacionaria, Schrödinger trató al electrón como una onda circular estacionaria alrededor del núcleo. Así como al pulsar la cuerda de la guitarra se produce una frecuencia fundamental y sobretonos más altos (armónicos), para un electrón de un átomo existe una onda estacionaria de menor energía, y otras con mayor energía. Resolver la ecuación de Schrödinger da lugar a una serie de funciones matemáticas llamadas **funciones de onda** las cuales describen al electrón en un átomo. Estas funciones de onda por lo general se representan con el símbolo ψ (la letra minúscula griega *psi*). Aunque la función de onda por sí misma no tiene un significado físico directo, el cuadrado de la función de onda, ψ^2, proporciona información sobre la posición de un electrón cuando éste se encuentra en un estado de energía permitido.

En el caso del átomo de hidrógeno, las energías permitidas son las mismas que predice el modelo de Bohr. Sin embargo, el modelo de Bohr asume que el electrón se encuentra en una órbita circular de cierto radio específico alrededor del núcleo. En el modelo de la mecánica cuántica, la posición del electrón no puede describirse de manera tan simple. De acuerdo con el principio de incertidumbre, si sabemos el momento del electrón con gran exactitud, nuestro conocimiento simultáneo de su posición es muy incierto. Por lo tanto, no podemos pretender especificar la posición exacta de un electrón individual alrededor del núcleo. En cambio, debemos conformarnos con cierto conocimiento estadístico. Por lo tanto, en el modelo de la mecánica cuántica hablamos de la *probabilidad* de que el electrón se encuentre en cierta región del espacio en un instante dado. Como resultado, el cuadrado de la función de onda, ψ^2, en un punto dado del espacio representa la probabilidad de que el electrón se encuentre en dicha posición. Por esta razón, ψ^2, se conoce como la **densidad de probabilidad** o la **densidad electrónica**.

Una forma de representar la probabilidad de encontrar al electrón en varias regiones de un átomo aparece en la figura 6.17 ▶. En esta figura, la densidad de los puntos representa la probabilidad de encontrar al electrón. Las regiones con una gran densidad de puntos corresponde a valores relativamente grandes de ψ^2 y, por



▲ **Figura 6.17 Distribución de la densidad electrónica.** Esta imagen representa la probabilidad de encontrar al electrón en el espacio que rodea al núcleo de un átomo de hidrógeno en su estado basal.

lo tanto, son regiones donde existe una gran probabilidad de encontrar al electrón. En la sección 6.6 hablaremos más sobre las formas en que podemos representar la densidad electrónica.

PIÉNSELO UN POCO

¿Existe alguna diferencia entre decir que "el electrón se encuentra en un punto particular del espacio", y que "existe una gran probabilidad de que el electrón se encuentre en un punto particular del espacio"?

Orbitales y números cuánticos

La solución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno produce un conjunto de funciones de onda y sus energías correspondientes. Estas funciones de onda se conocen como **orbitales**. Cada orbital describe una distribución específica de densidad electrónica en el espacio, dada por su densidad de probabilidad. Por lo tanto, cada orbital tiene una energía y forma características. Por ejemplo, el orbital con menor energía del átomo de hidrógeno tiene una energía de -2.18×10^{-18} J, y la forma que muestra la figura 6.17. Observe que un *orbital* (modelo de la mecánica cuántica) no es lo mismo que una *órbita* (modelo de Bohr). El modelo de la mecánica cuántica no se refiere a órbitas, debido a que el movimiento del electrón en un átomo no puede medirse con precisión o darle seguimiento (principio de incertidumbre de Heisenberg).

El modelo de Bohr introdujo un solo número cuántico, n, para describir una órbita. Para describir un orbital el modelo de la mecánica cuántica utiliza tres números cuánticos, n, l y m_l, los cuales naturalmente resultan de las matemáticas utilizadas. Ahora consideremos qué información obtenemos de cada unos de estos números cuánticos y cómo se interrelacionan.

1. El *número cuántico principal*, n, puede tener valores enteros positivos de 1, 2, 3, y así sucesivamente. Cuando n aumenta, el orbital se hace más grande, y el electrón pasa más tiempo lejos del núcleo. Un aumento en n también significa que el electrón tiene mayor energía y, por lo tanto, está unido menos firmemente al núcleo. En el caso del átomo de hidrógeno, $E_n = -(2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})(1/n^2)$, como en el modelo de Bohr.
2. El segundo número cuántico, el *número cuántico azimutal* (o de momento angular), l, puede tener valores enteros desde 0 hasta $(n - 1)$ para cada valor de n. Este número cuántico define la forma del orbital (en la sección 6.6 consideraremos estas formas). El valor de l para un orbital particular es por lo general designado con las letras s, p, d y f,* las cuales corresponden a los valores de l de 0, 1, 2 y 3, respectivamente, como resumimos a continuación:

Valor de l	0	1	2	3
Letra utilizada	s	p	d	f

3. El *número cuántico magnético*, m_l, puede tener valores enteros entre $-l$ y l, incluido el cero. Este número cuántico describe la orientación del orbital en el espacio, como veremos en la sección 6.6.

Observe que debido a que el valor de n puede ser cualquier entero positivo, es posible un número infinito de orbitales para el átomo de hidrógeno. El electrón de un átomo de hidrógeno es descrito por sólo uno de estos orbitales en cualquier instante dado; decimos que el electrón *ocupa* un cierto orbital. Los orbitales restantes están *desocupados* en ese estado específico del átomo de hidrógeno. Veremos que lo que nos interesa más son los orbitales del átomo de hidrógeno con valores pequeños de n.

**Las letras s, p, d y f provienen de las palabras sharp (agudo), principal, diffuse (difuso) y fundamental, las cuales se utilizaban para describir ciertas características del espectro antes de que se desarrollara la mecánica cuántica.*

TABLA 6.2 ■ Relación entre los valores de n, l y m_l, hasta $n = 4$

n	Valores posibles de l	Designación de subcapa	Valores posibles de m_l	Número de orbitales en la subcapa	Número total de orbitales en la capa
1	0	1*s*	0	1	1
2	0	2*s*	0	1	
	1	2*p*	1, 0, −1	3	4
3	0	3*s*	0	1	
	1	3*p*	1, 0, −1	3	
	2	3*d*	2, 1, 0, −1, −2	5	9
4	0	4*s*	0	1	
	1	4*p*	1, 0, −1	3	
	2	4*d*	2, 1, 0, −1, −2	5	
	3	4*f*	3, 2, 1, 0, −1, −2, −3	7	16

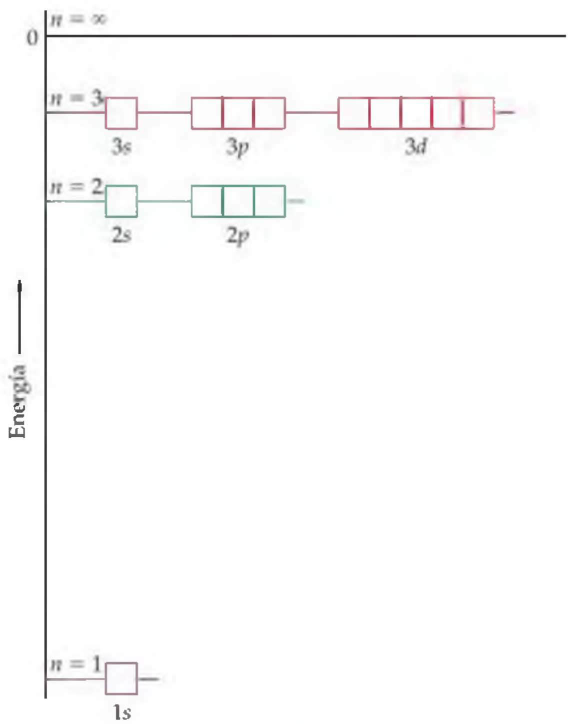
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la diferencia entre una *órbita* (modelo de Bohr) y un *orbital* (modelo de la mecánica cuántica)?

El conjunto de orbitales con el mismo valor de n se conoce como **capa electrónica**. Por ejemplo, se dice que todos los orbitales que tienen $n = 3$, se encuentran en la tercera capa. Además, al conjunto de orbitales que tienen los mismos valores de n y l se le conoce como **subcapa**. Cada subcapa se designa con un número (el valor de n) y una letra (*s*, *p*, *d* o *f*, que corresponden al valor de l). Por ejemplo, los orbitales que tienen $n = 3$ y $l = 2$ se conocen como orbitales 3*d*, y se encuentran en la subcapa 3*d*.

La tabla 6.2▲ resume los valores posibles de los números cuánticos l y m_l, para valores de n hasta $n = 4$. Las restricciones de estos posibles valores de los números cuánticos surgen de las siguientes observaciones importantes:

1. La capa con el número cuántico principal n consiste exactamente de n subcapas. Cada subcapa corresponde a un distinto valor permitido de l, desde 0 hasta $(n - 1)$. Por lo tanto, la primera capa ($n = 1$) consiste en sólo una subcapa, la 1*s* ($l = 0$); la segunda capa ($n = 2$) consiste en dos subcapas, la 2*s* ($l = 0$) y la 2*p* ($l = 1$); la tercera capa consiste en tres subcapas, 3*s*, 3*p* y 3*d*, y así sucesivamente.
2. Cada subcapa consiste en un número específico de orbitales. Cada orbital corresponde a un valor permitido de m_l diferente. Para un valor dado de l, existen $(2l + 1)$ valores permitidos de m_l, que van de $-l$ a $+l$. Por lo tanto, cada subcapa $s(l = 0)$ consiste en un orbital, cada subcapa $p(l = 1)$ consiste en tres orbitales, cada subcapa $d(l = 2)$ consiste en cinco orbitales, y así sucesivamente.
3. El número total de orbitales en una capa es n^2, donde n es el número cuántico principal de la capa. El número resultante de orbitales para las capas (1, 4, 9, 16) está relacionado con un patrón que se aprecia en la tabla periódica: vemos que el número de elementos en las filas de la tabla periódica (2, 8, 18 y 32) es igual al doble de estos números. En la sección 6.9 explicaremos con más detalle esta relación.



▲ **Figura 6.18 Niveles de energía de los orbitales en el átomo de hidrógeno.** Cada cuadro representa un orbital. Observe que todos los orbitales con el mismo valor para el número cuántico principal, n, tienen la misma energía. Esto es cierto sólo en los sistemas de un solo electrón, como en el caso del átomo de hidrógeno.

La figura 6.18▶ muestra las energías relativas de los orbitales del átomo de hidrógeno hasta $n = 3$. Cada cuadro representa un orbital; los orbitales en la misma subcapa, como la 2*p*, se agrupan juntos. Cuando el electrón ocupa el orbital de menor energía (1*s*), se dice que el átomo de hidrógeno se encuentra en su *estado*

basal. Cuando el electrón ocupa cualquier otro orbital, el átomo se encuentra en un *estado excitado*. A temperaturas ordinarias, prácticamente todos los átomos de hidrógeno se encuentran en el estado basal. El electrón puede excitarse a un orbital de mayor energía mediante la absorción de un fotón con la energía apropiada.

PIÉNSELO UN POCO

En la figura 6.18, ¿por qué la diferencia de energía entre los niveles $n = 1$ y $n = 2$ es mucho mayor que la diferencia de energía entre los niveles $n = 2$ y $n = 3$?

EJERCICIO RESUELTO 6.6 | **Subcapas del átomo de hidrógeno**

(a) Sin consultar la tabla 6.2, prediga el número de subcapas de la cuarta capa, es decir, para $n = 4$. **(b)** Especifique la designación para cada una de estas subcapas con número y letra. **(c)** ¿Cuántos orbitales hay en cada una de estas subcapas?

Análisis y estrategia: Contamos con el valor del número cuántico principal, n. Debemos determinar los valores permitidos de l y m_l para este valor dado de n y después contar el número de orbitales en cada subcapa.

SOLUCIÓN

Existen cuatro subcapas en la cuarta capa, las cuales corresponden a los cuatro posibles valores de l (0, 1, 2 y 3).

Estas subcapas se designan como $4s$, $4p$, $4d$ y $4f$. El número dado en la designación de una subcapa es el número cuántico principal, n; la letra designa el valor del número cuántico azimutal, l: para $l = 0$, s; para $l = 1$, p; para $l = 2$, d; para $l = 3$, f.

Sólo existe un orbital $4s$ (cuando $l = 0$, sólo hay un valor posible de m_l: 0). Hay tres orbitales $4p$ (cuando $l = 1$, hay tres valores posibles de m_l: 1, 0 y -1). Hay cinco orbitales $4d$ (cuando $l = 2$, hay cinco valores posibles de m_l: 2, 1, 0, -1 y -2). Hay siete orbitales $4f$ (cuando $l = 3$, hay siete valores posibles de m_l: 3, 2, 1, 0, -1, -2 y -3).

EJERCICIO DE PRÁCTICA

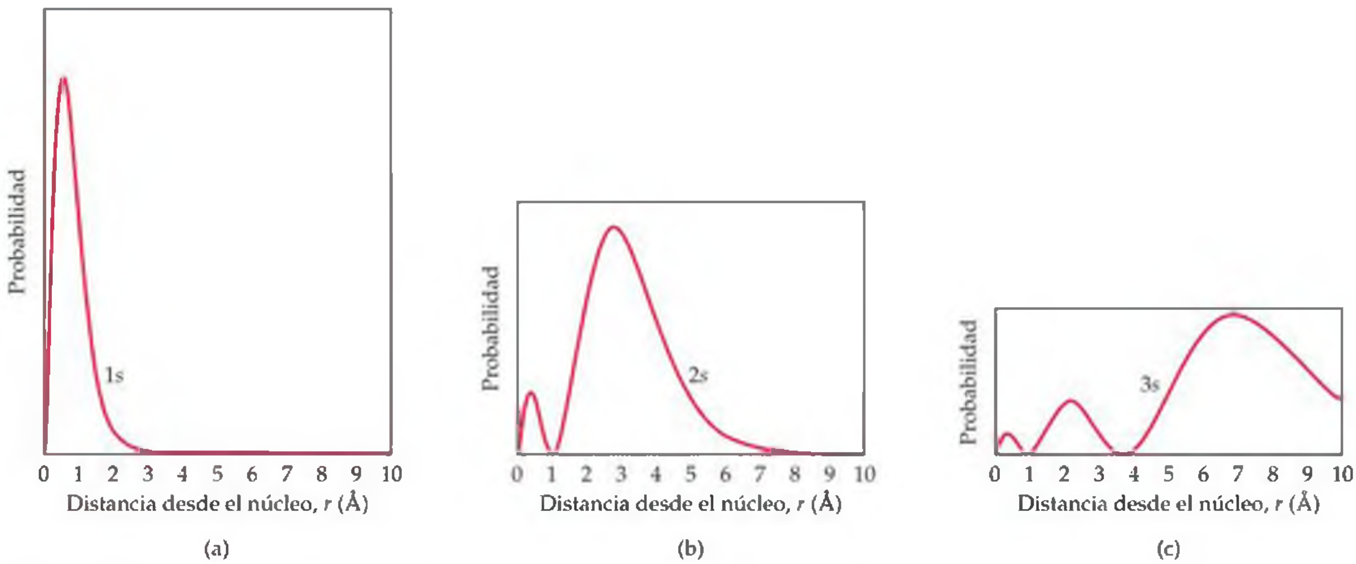
(a) ¿Cuál es la designación para la subcapa con $n = 5$ y $l = 1$? **(b)** ¿Cuántos orbitales hay en esta subcapa? **(c)** Indique los valores de m_l para cada uno de estos orbitales.
Respuestas: **(a)** $5p$; **(b)** 3; **(c)** 1, 0, -1.

6.6 REPRESENTACIONES DE ORBITALES

Hasta el momento, en las explicaciones de los orbitales hemos puesto énfasis en sus energías, pero la función de onda también proporciona información sobre la ubicación del electrón en el espacio cuando ocupa un orbital. Ahora veamos las formas en que podemos representar los orbitales. Para hacerlo, explicaremos algunos aspectos importantes de las distribuciones de densidad electrónica de los orbitales. Primero, veremos la forma tridimensional del orbital; por ejemplo, ¿es esférico, o tiene dirección? Segundo, analizaremos cómo cambia la densidad de probabilidad cuando nos movemos en línea recta y nos alejamos cada vez más del núcleo. Por último, veremos los dibujos tridimensionales típicos que los químicos utilizan para describir los orbitales.

Orbitales *s*

En la figura 6.17 aparece una representación del orbital de menor energía del átomo de hidrógeno, 1*s*. Este tipo de dibujo, el cual muestra la distribución de la densidad electrónica alrededor del núcleo, es una de las diversas formas que utilizamos para ayudarnos a visualizar los orbitales. Lo primero que observamos sobre la densidad electrónica del orbital 1*s* es que es *simétricamente esférico*; en otras palabras, la densidad electrónica a una distancia dada del núcleo es la misma independientemente de la dirección en que nos alejemos del núcleo. Los orbitales *s* restantes (2*s*, 3*s*, 4*s*, y así sucesivamente) también son simétricamente esféricos. Recuerde que el número



▲ **Figura 6.19** **Funciones de probabilidad radial para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*.** Estas gráficas muestran la probabilidad de encontrar al electrón como una función de la distancia desde el núcleo. Conforme *n* aumenta, la distancia más probable a la que encontraremos al electrón es cada vez mayor a partir del núcleo, de forma parecida al modelo de Bohr. En los orbitales 2*s* y 3*s* la función de probabilidad radial desciende hasta cero a ciertas distancias a partir del núcleo, pero luego vuelve a aumentar. Los puntos en los que la probabilidad es cero se conocen como *nodos*.

cuántico l para los orbitales *s*, es 0; por lo tanto, el número cuántico m_l debe ser 0. Entonces, para cada valor de *n*, sólo existe un orbital *s*.

Por tanto, ¿cuál es la diferencia entre los orbitales *s* que tienen números cuánticos *n* diferentes? Por ejemplo, ¿cómo cambia la distribución de densidad electrónica del átomo de hidrógeno cuando el electrón es excitado del orbital 1*s* al orbital 2*s*? Para responder a una pregunta como ésta, debemos ver la *densidad de probabilidad radial*, es decir, la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia específica del núcleo. En la figura 6.19 ▲ graficamos la densidad de probabilidad radial para el orbital 1*s* como una función de *r*, la distancia desde el núcleo. La curva resultante es la **función de probabilidad radial** para el orbital 1*s* (en el recuadro "Un panorama detallado" de esta sección describimos con más detalle las funciones de probabilidad radial). Vemos que la probabilidad de encontrar un electrón aumenta rápidamente conforme nos alejamos del núcleo, y es máxima a una distancia de 0.529 Å del núcleo, y después disminuye con rapidez. Por lo tanto, cuando el electrón ocupa el orbital 1*s*, es *más probable* que se encuentre a 0.529 Å del núcleo*. Aún utilizamos la descripción probabilística, que es consistente con el principio de incertidumbre. También observe que la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia mayor que 3 Å desde el núcleo es prácticamente cero.

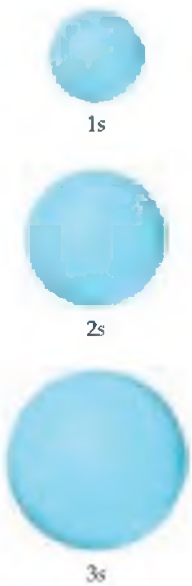
La figura 6.19(b) muestra la función de probabilidad radial para el orbital 2*s* del átomo de hidrógeno. Podemos ver tres importantes diferencias entre esta gráfica y la que corresponde al orbital 1*s*: (1) existen dos máximos independientes en la función de probabilidad radial del orbital 2*s*, es decir, un pequeño pico aproximadamente en $r = 0.5$ Å, y un pico mucho más grande aproximadamente en $r = 3$ Å; (2) entre estos dos picos hay un punto en el que la función llega a cero (aproximadamente en $r = 1$ Å). Un punto intermedio en el que la función de probabilidad es cero se conoce como **nodo**. No hay probabilidad alguna de encontrar un electrón a una distancia que corresponde a un nodo, aun cuando el electrón pueda encontrarse a distancias más cortas o más largas; (3) la función de probabilidad radial para el orbital 2*s* es bastante más amplia (más extendida) que la del orbital 1*s*. Por lo tanto, en el orbital 2*s* existe un intervalo más amplio de distancias a partir del núcleo en el

**En el modelo de la mecánica cuántica, la distancia más probable a la que encontraremos un electrón es en el orbital 1s (0.529 Å), que es idéntica al radio de la órbita predicha por Bohr para n = 1. La distancia 0.529 Å frecuentemente es llamada radio de Bohr.*

que hay una alta probabilidad de encontrar al electrón que en el orbital 1*s*. Esta tendencia continúa para el orbital 3*s*, como muestra la figura 6.19(c). La función de probabilidad radial para el orbital 3*s* está más extendida; tiene tres picos de mayor tamaño y dos nodos, el pico más grande presenta un máximo todavía más alejado del núcleo (aproximadamente en $r = 7$ Å).

Las funciones de probabilidad radial de la figura 6.19 nos indican que cuando n aumenta, también hay un aumento en la distancia desde el núcleo más probable para encontrar al electrón. En otras palabras, el tamaño del orbital aumenta cuando n aumenta, exactamente como sucede en el modelo de Bohr.

Un método ampliamente utilizado para representar orbitales es dibujar una superficie de frontera que encierre una parte sustancial, digamos 90%, de la densidad electrónica total del orbital. En el caso de los orbitales *s*, estas representaciones de contorno son esferas. Las representaciones de contorno de los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*, aparecen en la figura 6.20 ◀. Todos los orbitales tienen la misma forma, pero difieren en tamaño. Aunque en este tipo de representaciones de contorno se pierden los detalles de cómo varía la densidad electrónica, esto no representa una gran desventaja. En explicaciones más cualitativas, las características más importantes de los orbitales son sus tamaños relativos y sus formas, los cuales son descritos satisfactoriamente por las representaciones de contorno.



▲ **Figura 6.20 Representaciones de contorno de los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*.** Los radios relativos de las esferas corresponden a una probabilidad de 90% de encontrar al electrón dentro de cada esfera.

PIÉNSELO UN POCO

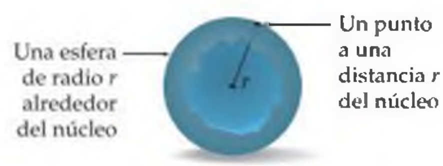
¿Cuántos máximos esperaría encontrar en la función de probabilidad radial del orbital 4*s* del átomo de hidrógeno?, ¿cuántos nodos esperaría en la función de probabilidad radial 4*s*?

Un panorama detallado: DENSIDAD DE PROBABILIDAD Y FUNCIONES DE PROBABILIDAD RADIAL

La descripción de la mecánica cuántica del átomo de hidrógeno requiere que hablemos sobre la posición del electrón en el átomo de cierta manera inusual. En la física clásica, podemos determinar con exactitud la posición y velocidad de un objeto en órbita, como un planeta que orbita alrededor de una estrella. Sin embargo, con la mecánica cuántica, debemos describir la posición del electrón en el átomo de hidrógeno en términos de probabilidades y no de una posición exacta; una respuesta exacta violaría el principio de incertidumbre, el cual resulta importante cuando consideramos partículas subatómicas. La información que necesitamos sobre la probabilidad de encontrar al electrón se encuentra en las funciones de onda, ψ, que se obtienen cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger. Recuerde que existe un número infinito de funciones de onda (orbitales) para el átomo de hidrógeno, pero el electrón puede ocupar sólo una de ellas en un instante dado. Aquí analizaremos brevemente cómo podemos utilizar los orbitales para obtener las funciones de probabilidad radial, como las de la figura 6.19.

En la sección 6.5 dijimos que el cuadrado de la función de onda, ψ^2, nos da la probabilidad de que el electrón se encuentre en un punto dado del espacio. Recuerde que esta cantidad se conoce como la *densidad de probabilidad* para ese punto. Para un orbital simétricamente esférico *s*, el valor de ψ sólo depende de la distancia desde el núcleo, r. Consideremos una línea recta que sale del núcleo, como muestra la figura 6.21 ▶. La probabilidad de encontrar un electrón a una distancia r a partir del núcleo a lo largo de esa línea es $[\psi(r)]^2$, donde $\psi(r)$ es el valor de ψ a una distancia r. La figura 6.23 ▶ muestra gráficas de $[\psi(r)]^2$ como una función de r para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* del átomo de hidrógeno.

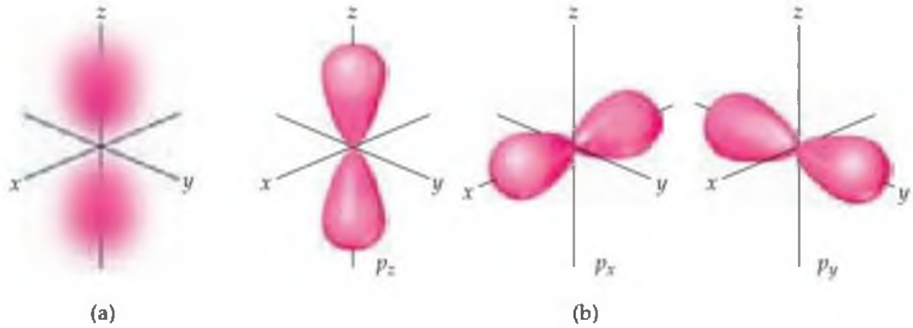
Observará que las gráficas de la figura 6.23 lucen distintas a las gráficas de las funciones de probabilidad radial de la figura 6.19. Estos dos tipos de gráficas para los orbitales *s* están muy relacionados, pero proporcionan información de cierta forma diferente. La densidad de probabilidad, $[\psi(r)]^2$, nos indica la probabilidad de encontrar al electrón en un punto *específico* del espacio a una distancia r del núcleo. La función de probabilidad radial, la cual denotaremos como $P(r)$, nos indica la probabilidad de encontrar al electrón en *cualquier* punto a una distancia r del núcleo. En otras palabras, para obtener $P(r)$ necesitamos "sumar" las probabilidades de encontrar al electrón en todos los puntos a una distancia r del núcleo. La diferencia entre estas descripciones puede parecer muy sutil, pero las matemáticas nos proporcionan una forma muy precisa de relacionarlas.



▲ **Figura 6.21 Probabilidad en un punto.** La densidad de probabilidad, $\psi(r)^2$, da la probabilidad de que el electrón se encuentre en un punto específico a una distancia r del núcleo. La función de probabilidad radial, $4\psi r^2\ \psi(r)^2$, da la probabilidad de que el electrón se encuentre en cualquier punto a una distancia r del núcleo; en otras palabras, en cualquier punto de la esfera de radio r.

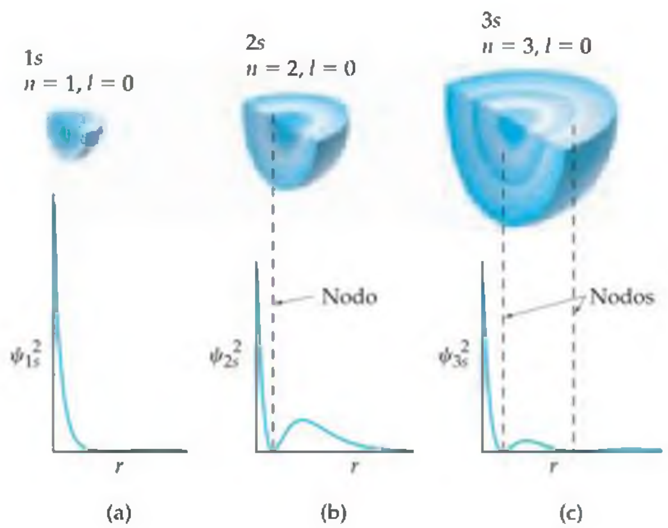
Orbitales *p*

La distribución de la densidad electrónica para un orbital 2*p* aparece en la figura 6.22(a) ▶. Como podemos apreciar en esta figura, la densidad electrónica no está distribuida en una simetría esférica como en un orbital *s*. En su lugar, la densidad electrónica está concentrada en dos regiones a ambos lados del núcleo, separadas por un nodo en el núcleo. Decimos que este orbital con forma de mancuerna tiene dos *lóbulos*. Recuerde que no estamos diciendo cómo se mueve el electrón dentro del orbital. Lo único que refleja la figura 6.22(a) es la distribución *promedio* de la densidad electrónica en un orbital 2*p*.



▲ **Figura 6.22 Orbitales *p*.** (a) Distribución de la densidad electrónica de un orbital 2*p*. (b) Representaciones de contorno de los tres orbitales *p*. Observe que el subíndice del rótulo del orbital indica el eje en el que se encuentra el orbital.

Si comenzamos con la capa $n = 2$, cada capa tiene tres orbitales *p*. Recuerde que el número cuántico *l* para los orbitales *p* es 1. Por lo tanto, el número cuántico magnético m_l puede tener tres valores posibles: -1, 0 y $+1$. Entonces, existen tres orbitales 2*p*, tres orbitales 3*p*, y así sucesivamente, los cuales corresponden a tres posibles valores de m_l. Cada conjunto de orbitales *p* tiene forma de mancuerna como se ve en la figura 6.22(a) para los orbitales 2*p*. Para cada valor de *n*, los tres orbitales *p* tienen el mismo tamaño y forma, pero difieren entre sí en su orientación en el espacio. En general representamos a los orbitales *p* dibujando la forma y orientación de sus funciones de onda, como vemos en la figura 6.22(b). Es conveniente etiquetarlos como orbitales p_x, p_y y p_z. La letra subíndice indica el eje cartesiano sobre el que están orientados los



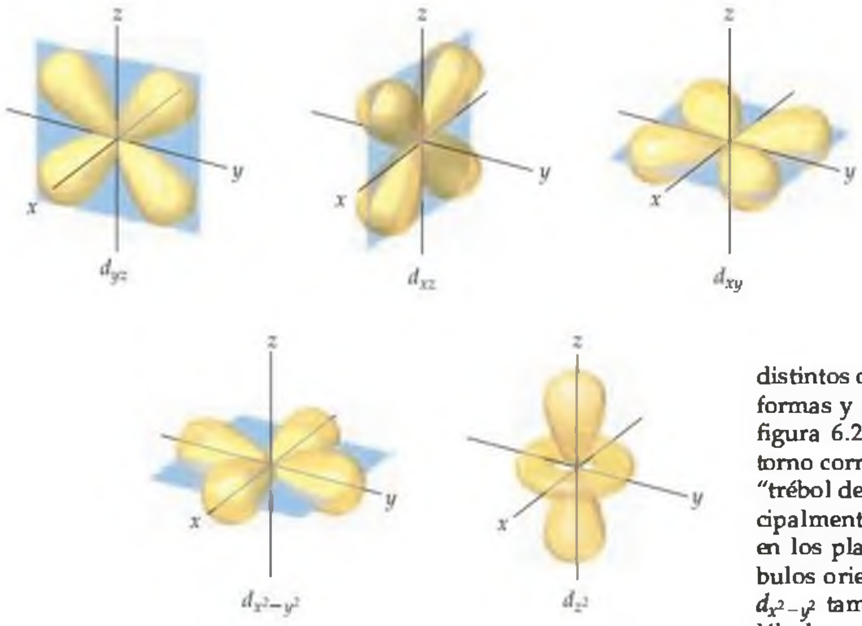
◀ **Figura 6.23 Distribución de la densidad de probabilidad en los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*.** La parte inferior de la figura muestra cómo varía la densidad de probabilidad, $\psi(r)^2$, como una función de la distancia *r* a partir del núcleo. La parte superior de la figura muestra un corte de la densidad electrónica esférica en cada uno de los orbitales *s*.

Como muestra la figura 6.21, la colección de puntos a una distancia *r* del núcleo es simplemente una esfera de radio *r*. La densidad de probabilidad en cualquier punto de la esfera es $[\psi(r)]^2$. Para sumar todas las densidades de probabilidad individual es necesario utilizar cálculo, el cual está más allá del alcance de este libro (en el lenguaje del cálculo, "integramos la densidad de probabilidad sobre la superficie de la esfera"). Sin embargo, el resultado que obtenemos es fácil de describir. La función de probabilidad radial a una distancia *r*, P(*r*), es tan sólo la densidad de probabilidad a una distancia *r*, $[\psi(r)]^2$ multiplicada por el área de la superficie de la esfera, la cual está dado por la fórmula $4\pi r^2$:

$$P(r) = 4\pi r^2[\psi(r)]^2$$

Por lo tanto, las gráficas de P(*r*) de la figura 6.19 son iguales a las gráficas de $[\psi(r)]^2$ de la figura 6.23 multiplicadas por $4\pi r^2$. El hecho de que $4\pi r^2$ se incremente rápidamente cuando nos alejamos del núcleo hace que los dos conjuntos de gráficas luzcan muy diferentes. Por ejemplo, la gráfica de $[\psi(r)]^2$ para el orbital 3*s* (Figura 6.23) muestra que la función generalmente disminuye entre más nos alejamos del núcleo, pero cuando la multiplicamos por $4\pi r^2$, vemos picos que aumentan y aumentan cuando nos alejamos del núcleo (Figura 6.19). Vemos que las funciones de probabilidad radial de la figura 6.19 nos proporcionan información más útil, ya que nos indican la probabilidad de encontrar al electrón en todos los puntos a una distancia *r* del núcleo, y no sólo en un punto en particular.

***Ejercicios relacionados:* 6.48, 6.57, 6.58 y 6.91.**



▲ **Figura 6.24 Representaciones de contorno de los cinco orbitales *d*.**

orbitales.* Como los orbitales *s*, los orbitales *p* incrementan su tamaño conforme nos movemos de $2p$ a $3p$ a $4p$, y así sucesivamente.

Orbitales *d* y *f*

Cuando n es 3 o mayor, nos encontramos con los orbitales *d* (para los cuales $l = 2$). Existen cinco orbitales $3d$, cinco orbitales $4d$, y así sucesivamente, porque en cada capa hay cinco posibles valores para el número cuántico m_l: $-2, -1, 0, 1$ y 2. Los distintos orbitales *d* de una capa dada tienen diferentes formas y orientaciones en el espacio, como muestra la figura 6.24 ◄. Cuatro de las representaciones de contorno correspondientes al orbital *d* tienen una forma de "trébol de cuatro hojas", y cada una se encuentra principalmente en un plano. Los d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} se encuentran en los planos xy, xz y yz, respectivamente, con los lóbulos orientados entre los ejes. Los lóbulos del orbital $d_{x^2-y^2}$ también se encuentran en el plano xy, pero los lóbulos se encuentran a lo largo de los ejes x y y. El orbital d_{z^2} luce muy diferente a los otros cuatro: tiene dos lóbulos a lo largo del eje z y una "dona" en el plano xy. Aunque el orbital d_{z^2} luce muy diferente a los otros orbitales *d*, tiene la misma energía que los otros cuatro orbitales *d*. Las representaciones de la figura 6.24 se utilizan comúnmente para todos los orbitales *d*, independientemente del número cuántico principal.

Cuando n es 4 o mayor, hay siete orbitales *f* equivalentes (para los que $l = 3$). Las formas de los orbitales *f* son incluso más complicadas que las correspondientes a los orbitales *d*, y no las presentamos aquí. Sin embargo, como veremos en la siguiente sección, debe estar consciente de la existencia de los orbitales *f*, cuando consideremos la estructura electrónica de los átomos que se encuentran en la parte inferior de la tabla periódica.

En muchos casos a lo largo del libro verá que saber el número y las formas de los orbitales atómicos le ayudarán a comprender la química en el nivel molecular. Por lo tanto verá que es útil memorizar las formas de los orbitales que aparecen en las figuras 6.20, 6.23 y 6.24.

PIÉNSELO UN POCO

Observe que en la figura 6.22(a) el color interior de cada lóbulo es rosa oscuro, pero se aclara hasta un rosa pálido en los bordes. ¿Qué representa este cambio de color?

6.7 ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

Uno de nuestros objetivos en este capítulo ha sido determinar las estructuras electrónicas de los átomos. Hasta el momento, hemos visto que la mecánica cuántica da origen a una descripción muy elegante del átomo de hidrógeno. Sin embargo, este átomo sólo tiene un electrón. ¿Cómo debe cambiar nuestra descripción de la estructura electrónica de los átomos cuando consideramos átomos con dos o más electrones (un *átomo polielectrónico*)? Para describir estos átomos, debemos considerar la naturaleza de los orbitales y sus energías relativas, así como la forma en que los electrones ocupan los orbitales disponibles.

Orbitales y sus energías

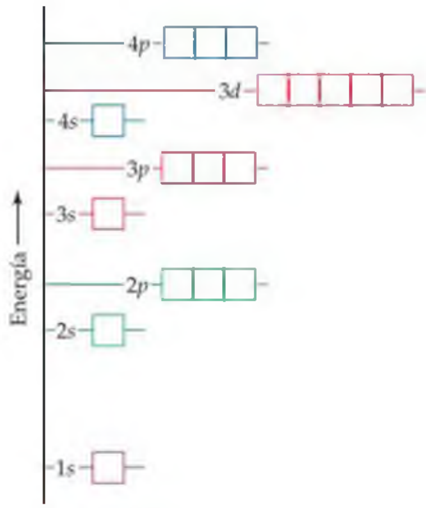
El modelo de la mecánica cuántica no sería muy útil si no pudiéramos extender hacia otros átomos lo que hemos aprendido sobre el hidrógeno. Por fortuna, podemos describir la estructura electrónica de átomos polielectrónicos (con muchos electrones) en

**No podemos hacer una simple correspondencia entre los subíndices (x, y y z) y los valores permitidos de m_l (1, 0 y −1). La explicación a esto está fuera del alcance de un libro básico.*

términos de orbitales como los del átomo de hidrógeno. Por lo tanto, podemos seguir designando a los orbitales como 1*s*, $2p_x$, y así sucesivamente. Además, estos orbitales tienen las mismas formas generales que las correspondientes a los orbitales del hidrógeno.

Aunque las formas de los orbitales para átomos polielectrónicos son las mismas que las del hidrógeno, la presencia de más de un electrón modifica mucho las energías de los orbitales. En el hidrógeno, la energía de un orbital sólo depende de su número cuántico principal, *n* (Figura 6.18); por ejemplo, las subcapas 3*s*, 3*p* y 3*d* tienen la misma energía. Sin embargo, en un átomo polielectrónico las repulsiones electrón-electrón ocasionan que las diferentes subcapas tengan distintas energías, como se aprecia en la figura 6.25 ▶. Para comprender por qué sucede esto, debemos considerar las fuerzas entre los electrones y cómo es que estas fuerzas se ven afectadas por las formas de los orbitales. Sin embargo, dejaremos este análisis para el capítulo 7.

La idea importante es ésta: *en un átomo polielectrónico, para un valor dado de n, la energía de un orbital aumenta cuando se incrementa el valor de l.* Puede ver esto ilustrado en la figura 6.25. Por ejemplo, observe que los orbitales $n = 3$ (rojo) incrementan su energía en el orden $3s < 3p < 3d$. La figura 6.25 muestra un diagrama *cualitativo* de niveles de energía; las energías exactas de los orbitales y sus espaciamientos difieren de un átomo a otro. Observe que todos los orbitales de una subcapa dada (como los cinco orbitales 3*d*) aún tienen la misma energía, tal como en el átomo de hidrógeno. Se dice que los orbitales que tienen la misma energía están **degenerados**.



▲ Figura 6.25 **Niveles de energía de los orbitales de átomos polielectrónicos.** En un átomo polielectrónico, las energías de las subcapas en cada capa siguen el orden $ns < np < nd < nf$. Como en la figura 6.18, cada cuadro representa un orbital.

PIÉNSELO UN POCO

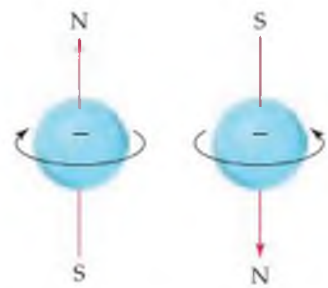
Para un átomo polielectrónico, ¿podemos predecir sin ambigüedades si el orbital 4*s* tiene menor o mayor energía que los orbitales 3*d*?

Espín electrónico y el principio de exclusión de Pauli

Ya hemos visto que podemos utilizar los orbitales como los del hidrógeno para describir átomos polielectrónicos. Sin embargo, ¿qué determina en cuáles orbitales residen los electrones? Es decir, ¿de qué manera los electrones de un átomo polielectrónico ocupan los orbitales disponibles? Para responder a esta pregunta, debemos considerar una propiedad adicional del electrón.

Cuando los científicos estudiaron detalladamente los espectros de líneas de átomos polielectrónicos, observaron una característica muy desconcertante: las líneas que originalmente pensaron que eran una sola resultaron pares de líneas muy juntas. Esto significaba, en esencia, que había el doble de niveles de energía de los que se "suponía". En 1925, los físicos holandeses George Uhlenbeck y Samuel Goudsmit propusieron una solución a este dilema. Postularon que los electrones tienen una propiedad intrínseca, llamada **espín electrónico**, que ocasiona que cada electrón se comporte como si fuera una diminuta esfera girando sobre su propio eje.

A estas alturas es probable que no le sorprenda saber que el espín electrónico está cuantizado. Esta observación dio lugar a la asignación de un nuevo número cuántico para el electrón, además de *n*, *l* y m_l, los cuales ya hemos explicado. Este nuevo número cuántico, el **número cuántico magnético de espín**, se denota como m_s (el subíndice *s* es por spin). Hay dos posibles valores permitidos para m_s, $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$ los cuales se interpretaron primero como que indicaban las dos direcciones opuestas en las que el electrón puede girar. Una carga que gira produce un campo magnético; por lo tanto, las dos direcciones opuestas de giro producen campos magnéticos con direcciones opuestas, como muestra la figura 6.26 ▶.* Estos dos campos magnéticos opuestos ocasionan el desdoblamiento de las líneas espectrales en pares muy juntos.



▲ Figura 6.26 **Espín electrónico.** El electrón se comporta como si estuviera girando sobre un eje y, por lo tanto, genera un campo magnético cuya dirección depende de la dirección de giro. Las dos direcciones del campo magnético corresponden a los dos posibles valores del número cuántico de espín, m_s.

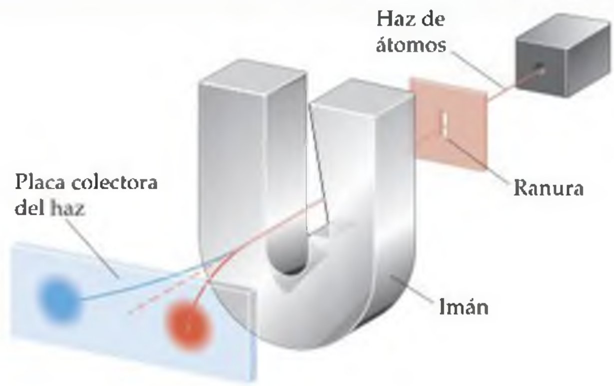
El espín electrónico es crucial para comprender las estructuras electrónicas de los átomos. En 1925, el físico austriaco Wolfgang Pauli (1900-1958) descubrió el principio que gobierna los arreglos de electrones en átomos polielectrónicos. El **principio de exclusión de Pauli** establece que *dos electrones de un átomo no pueden*

**Como explicamos antes, el electrón tiene propiedades de partícula y de onda. Por lo tanto, la imagen de un electrón como una esfera cargada que gira es, estrictamente hablando, tan sólo una representación visual útil que nos ayuda a comprender las dos direcciones del campo magnético que un electrón puede tener.*

Un panorama detallado EVIDENCIA EXPERIMENTAL DEL ESPÍN ELECTRÓNICO

Incluso antes de que se propusiera un espín electrónico, había evidencia experimental de que los electrones tenían una propiedad adicional que debía explicarse. En 1921, Otto Stern y Walter Gerlach tuvieron éxito al separar un haz de átomos neutros en dos grupos pasándolos a través de un campo magnético no homogéneo. Su experimento aparece en la figura 6.27 ▶. Supongamos que utilizaron un haz de átomos de hidrógeno (en realidad, utilizaron átomos de plata, los cuales contienen sólo un electrón desapareado). Normalmente esperaríamos que los átomos neutros no se vieran afectados por un campo magnético. Sin embargo, el campo magnético que surge del espín del electrón interactúa con el campo del imán, y desvía al átomo de su trayectoria recta. Como vemos en la figura 6.27, el campo magnético divide en dos al haz, lo que sugiere que hay dos (y sólo dos) valores equivalentes para el propio campo magnético del electrón. El experimento de Stern-Gerlach pudo interpretarse rápidamente una vez que se supo que hay exactamente dos valores para el espín del electrón. Estos valores producen campos magnéticos iguales con direcciones opuestas.

Ejercicio relacionado: 6.94.



▲ **Figura 6.27 Experimento de Stern-Gerlach.** Los átomos en los que el número cuántico de espín electrónico (m_s) del electrón desapareado es $+\frac{1}{2}$ se desvían en una dirección, y aquellos en los que m_s es $-\frac{1}{2}$ se desvían en la otra.

tener el mismo conjunto de cuatro números cuánticos n, l, m_l y m_s. Para un orbital dado ($1s$, $2p_z$, y así sucesivamente), los valores de n, l y m_l, son fijos. Por lo tanto, si queremos colocar más de un electrón en un orbital y satisfacer el principio de exclusión de Pauli, nuestra única opción es asignar diferentes valores de m_s a los electrones. Como sólo hay dos valores para este número cuántico, concluimos que *un orbital puede tener un máximo de dos electrones y deben tener espines opuestos*. Esta restricción nos permite hacer referencia a los electrones de un átomo, dando sus números cuánticos y, por consiguiente, definiendo la región en el espacio en donde es más probable encontrar a cada electrón. También proporciona la clave para uno de los problemas más grandes en química: comprender la estructura de la tabla periódica de los elementos. En las siguientes dos secciones explicaremos estos temas.

6.8 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

Con el conocimiento de las energías relativas de los orbitales y el principio de exclusión de Pauli, estamos ahora en posición de considerar los arreglos de los electrones en los átomos. La forma en que los electrones se distribuyen entre los diversos orbitales de un átomo se conoce como la **configuración electrónica** del átomo. La configuración electrónica más estable de un átomo, el estado basal, es aquella en la que los electrones se encuentran en los estados de menor energía posible. Si no existieran restricciones en cuanto a los posibles valores de los números cuánticos de los electrones, todos ellos se aglomerarían en el orbital $1s$, ya que éste es el de menor energía (Figura 6.25). Sin embargo, el principio de exclusión de Pauli nos indica que, puede haber cuando más, dos electrones en cada orbital. Por lo tanto, *los orbitales se llenan en orden creciente de energía, con no más de dos electrones por orbital*. Por ejemplo, considere el átomo de litio, el cual tiene tres electrones (recuerde que el número de electrones en un átomo neutro es igual a su número atómico). El orbital $1s$ puede acomodar a dos de los electrones. El tercero se colocará en el siguiente orbital de menor energía, el $2s$.

Podemos representar cualquier configuración electrónica escribiendo el símbolo de la subcapa ocupada con un superíndice que indique el número de electrones en esa subcapa. Por ejemplo, para el litio escribimos $1s^22s^1$. También podemos mostrar el arreglo de los electrones como

En este tipo de representación, al cual podemos llamar *diagrama de orbitales*, cada orbital se denota con un cuadro y cada electrón con una media flecha. Una media flecha que apunta hacia arriba (↿) representa un electrón con un número cuántico magnético de espín positivo ($m_s = +\frac{1}{2}$) y una media flecha que apunta hacia abajo (⇂) representa un electrón con un número cuántico magnético de espín negativo ($m_s = -\frac{1}{2}$). Esta representación gráfica del espín electrónico es muy conveniente; de hecho, los químicos y físicos frecuentemente se refieren a los electrones como "espín hacia arriba" y "espín hacia abajo", en lugar de especificar el valor de m_s.

Se dice que los electrones que tienen espines opuestos están *apareados* cuando se encuentran en el mismo orbital (⇅). Un *electrón desapareado* es aquél que no está acompañado por otro electrón de espín opuesto. En el caso del átomo de litio los dos electrones en el orbital 1*s* están apareados, y el electrón del orbital 2*s* está desapareado.

Regla de Hund

Ahora considere cómo cambian las configuraciones electrónicas de los elementos cuando nos movemos de un elemento a otro a través de la tabla periódica. El hidrógeno tiene un electrón, el cual ocupa el orbital 1*s* en su estado basal.

H [↿] : $1s^1$

1*s*

En este caso, la elección de un electrón con espín hacia arriba es arbitraria; de igual forma podríamos mostrar el estado basal con un electrón con espín hacia abajo en el orbital 1*s*. Sin embargo, se acostumbra mostrar los electrones desapareados con su espín hacia arriba.

El siguiente elemento, helio, tiene dos electrones. Debido a que dos electrones con espines opuestos pueden ocupar un orbital, los dos electrones del helio se encuentran en el orbital 1*s*.

He [⇅] : $1s^2$

1*s*

Los dos electrones presentes en el helio completan el llenado de la primera capa. Este arreglo representa una configuración muy estable, lo que es evidente por la poca reactividad química del helio.

Las configuraciones electrónicas del litio y muchos otros elementos que le siguen en la tabla periódica aparecen en la tabla 6.3 ▼. Para el tercer electrón del litio, el cambio en el número cuántico principal representa un gran cambio de energía y

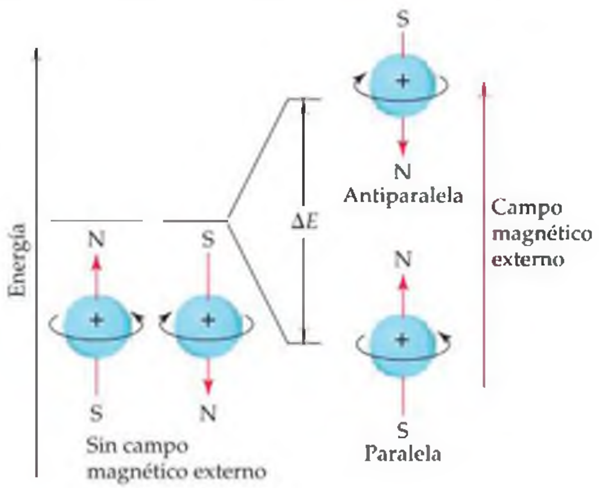
TABLA 6.3 ■ Configuraciones electrónicas de varios elementos ligeros

Elemento	Electrones totales	Diagrama de orbitales 1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	Configuración electrónica
Li	3	[⇅]	[↿]	[ ][ ][ ]	[ ]	$1s^22s^1$
Be	4	[⇅]	[⇅]	[ ][ ][ ]	[ ]	$1s^22s^2$
B	5	[⇅]	[⇅]	[↿][ ][ ]	[ ]	$1s^22s^22p^1$
C	6	[⇅]	[⇅]	[↿][↿][ ]	[ ]	$1s^22s^22p^2$
N	7	[⇅]	[⇅]	[↿][↿][↿]	[ ]	$1s^22s^22p^3$
Ne	10	[⇅]	[⇅]	[⇅][⇅][⇅]	[ ]	$1s^22s^22p^6$
Na	11	[⇅]	[⇅]	[⇅][⇅][⇅]	[↿]	$1s^22s^22p^63s^1$

La química y la vida ESPÍN NUCLEAR E IMÁGENES POR RESONANCIA MAGNÉTICA

Un reto importante que enfrenta el diagnóstico médico es poder ver el interior del cuerpo humano desde el exterior. Hasta hace poco tiempo, esto se lograba principalmente utilizando rayos X para obtener imágenes de huesos, músculos y órganos humanos. Sin embargo, el uso médico de los rayos X para obtener imágenes médicas tiene varias desventajas. Primero, los rayos X no proporcionan imágenes con buena resolución de estructuras fisiológicas sobrepuestas. Además, debido a que los tejidos dañados o enfermos con frecuencia producen la misma imagen que un tejido sano, los rayos X frecuentemente fallan en la detección de enfermedades o daños. Por último, los rayos X son radiación de alta energía que puede ocasionar daños fisiológicos, incluso en dosis bajas.

En la década de los años ochenta, una nueva técnica llamada obtención de *imágenes por resonancia magnética* (MRI, por sus siglas en inglés) se colocó a la vanguardia de la tecnología médica para la obtención de imágenes. El fundamento de la MRI es un fenómeno llamado resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés), el cual se descubrió a mediados de la década de los años cuarenta. En la actualidad la NMR se ha convertido en uno de los métodos de espectroscopía más importantes que se utilizan en química. Éste se basa en la observación de que, al igual que los electrones, el núcleo de muchos elementos posee un espín intrínseco. Como el espín electrónico, el espín nuclear está cuantizado. Por ejemplo, el núcleo de ^{1}H (un protón) tiene dos posibles números cuánticos de espín nuclear magnético, $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. El núcleo del hidrógeno es el que más comúnmente se estudia por la NMR.



▲ **Figura 6.28 Espín nuclear.** Al igual que el espín electrónico, el espín nuclear genera un pequeño campo magnético y tiene dos valores permitidos. En la ausencia de un campo magnético externo (izquierda), los dos estados de espín tienen la misma energía. Si se aplica un campo magnético externo (derecha), la alineación paralela del campo magnético nuclear tiene menos energía que la alineación antiparalela. La diferencia de energía, ΔE, se encuentra en la región de la frecuencia de radio del espectro electromagnético.

Un núcleo de hidrógeno en rotación actúa como un pequeño imán. En ausencia de efectos externos, los dos estados de espín tienen la misma energía. Sin embargo, cuando el núcleo se coloca en un campo magnético externo, pueden alinearse de forma paralela u opuesta (antiparalela) al campo, de acuerdo con su espín. La alineación paralela es, hasta cierto punto, de menor energía que la antiparalela, ΔE (Figura 6.28 ◄). Si los núcleos son irradiados con fotones cuya energía es igual a ΔE, el espín de los núcleos puede "invertirse", es decir, excitarse desde la alineación paralela hasta la antiparalela. La detección de esta inversión de los núcleos entre los dos estados de espín dio lugar al espectro NMR. La radiación utilizada en un experimento NMR está en el intervalo de la radiofrecuencia, por lo general entre 100 y 900 MHz, lo cual tiene mucho menos energía por fotón que los rayos X.

Debido a que el hidrógeno es un componente principal de los fluidos acuosos del cuerpo y del tejido graso, el núcleo del hidrógeno es el más conveniente para estudios mediante la MRI. En una MRI, el cuerpo de una persona se coloca en un campo magnético fuerte. Al irradiar al cuerpo con pulsos de radiación de radiofrecuencia y utilizar técnicas sofisticadas de detección, es posible obtener imágenes del tejido a diferentes profundidades del cuerpo con un detalle espectacular (Figura 6.29 ▼). La capacidad de obtener muestras a diferentes profundidades permite a los técnicos médicos construir imágenes tridimensionales del cuerpo.

La MRI no presenta ninguna de las desventajas de los rayos X. El tejido enfermo aparece muy distinto del tejido sano, es mucho más fácil diferenciar las estructuras sobrepuestas a diferentes profundidades del cuerpo, y la radiación de radiofrecuencia no es dañina para los humanos en las dosis utilizadas. La técnica ha influido tanto en la práctica médica moderna que Paul Lauterbur, un químico, y Peter Mansfield, un físico, fueron galardonados con el Premio Nobel de Fisiología o Medicina 2003 por sus descubrimientos relacionados con la MRI. La principal desventaja de la MRI es que es una técnica costosa: el costo actual de un instrumento nuevo de MRI para aplicaciones clínicas es de más de 1.5 millones de dólares.

Ejercicios relacionados: ***6.94 y 6.95.***

◄ **Figura 6.29 Imagen MRI.** Esta imagen de una cabeza humana, obtenida mediante la MRI, muestra las estructuras de un cerebro, vías de aire y tejidos faciales normales.

un cambio correspondiente en la distancia promedio entre el electrón y el núcleo. Ésta representa el inicio de una nueva capa ocupada con electrones. Como puede ver al revisar la tabla periódica, el litio comienza una nueva fila de la tabla. Es el primer miembro de los metales alcalinos (Grupo 1A).

El elemento que sigue al litio es el berilio; su configuración electrónica es $1s^22s^2$ (Tabla 6.3). El boro, cuyo número atómico es 5, tiene la configuración electrónica $1s^22s^22p^1$. El quinto electrón debe colocarse en un orbital $2p$, ya que el orbital $2s$ está lleno. Como los tres orbitales $2p$ tienen la misma energía, no importa qué orbital $2p$ se ocupe.

Con el siguiente elemento, carbono, encontramos una nueva situación. Sabemos que el sexto electrón debe ir en un orbital 2*p*. Sin embargo, ¿este nuevo electrón va en el orbital 2*p* que ya tiene un electrón, o en uno de los otros dos orbitales 2*p*? Esta pregunta se responde por medio de la **regla de Hund**, la cual establece que *en el caso de orbitales degenerados (p, d, f), se alcanza la menor energía cuando el número de electrones con el mismo espín es máximo*. Esto quiere decir que los electrones ocuparán el máximo número de orbitales individuales disponibles, y que estos electrones individuales en una subcapa dada tendrán el mismo número cuántico magnético de espín. Se dice que los electrones acomodados de esta forma tienen *espines paralelos*. Por lo tanto, para que un átomo de carbono tenga una energía mínima, los dos electrones 2*p* tendrán el mismo espín. Para que esto ocurra, los electrones deben estar en orbitales 2*p* distintos, como muestra la tabla 6.3. Entonces, un átomo de carbono en su estado basal tiene dos electrones desapareados. De forma similar, para el nitrógeno en su estado basal, la regla de Hund requiere que los tres electrones 2*p* ocupen individualmente cada uno de los tres orbitales 2*p*. Ésta es la única forma en que los tres electrones pueden tener el mismo espín. En el caso del oxígeno y el flúor, colocamos cuatro y cinco electrones, respectivamente, en los orbitales 2*p*. Para lograr esto, apareamos los electrones en los orbitales 2*p*, como veremos en el Ejercicio resuelto 6.7.

La regla de Hund se basa parte en el hecho de que los electrones se repelen entre sí. Al ocupar diferentes orbitales, los electrones permanecen lo más lejos posible uno de otro, con lo que disminuyen al mínimo las repulsiones electrón-electrón.

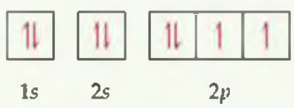
EJERCICIO RESUELTO 6.7 | **Diagramas de orbitales y configuraciones electrónicas**

Dibuje el diagrama de orbitales para la configuración electrónica del oxígeno, cuyo número atómico es 8. ¿Cuántos electrones desapareados posee un átomo de oxígeno?

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Como el número atómico del oxígeno es 8, cada átomo de oxígeno tiene ocho electrones. La figura 6.25 muestra el ordenamiento de los orbitales. Los electrones (representados como flechas) se colocan en los orbitales (representados como cajas) comenzando con el orbital de menor energía, el 1*s*. Cada orbital puede contener un máximo de dos electrones (principio de exclusión de Pauli). Debido a que los orbitales 2*p* están degenerados, colocamos un electrón en cada uno de estos orbitales (espín hacia arriba) antes de aparear cualquier electrón (regla de Hund).

Resolución: En los orbitales 1*s* y 2*s* colocamos dos electrones con sus espines apareados. Esto deja cuatro electrones para los tres orbitales degenerados 2*p*. Siguiendo la regla de Hund, colocamos un electrón en cada orbital 2*p*, hasta que los tres orbitales tengan un electrón cada uno. El cuarto electrón entonces se aparea con uno de los tres electrones que ya se encuentran en un orbital 2*p*, por lo que la representación es



La configuración electrónica correspondiente se escribe como $1s^22s^22p^4$. El átomo tiene dos electrones desapareados.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Escriba la configuración electrónica del fósforo, elemento 15. **(b)** ¿Cuántos electrones desapareados posee un átomo de fósforo?
Respuestas: **(a)** $1s^22s^22p^63s^23p^3$, **(b)** tres.

Configuraciones electrónicas abreviadas

El llenado de la subcapa 2*p* se completa en el neón (Tabla 6.3), el cual tiene una configuración estable con ocho electrones (un *octeto*) en su capa ocupada más externa. El siguiente elemento, el sodio, cuyo número atómico es 11, marca el inicio de una nueva fila de la tabla periódica. El sodio tiene un solo electrón 3*s*, más allá de la configuración estable del neón. Por lo tanto podemos abreviar la configuración electrónica del sodio, como

$$\text{Na:}\quad [\text{Ne}]3s^1$$

El símbolo [Ne] representa la configuración electrónica de los 10 electrones de neón, $1s^22s^22p^6$. Escribir la configuración electrónica como $[Ne]3s^1$ nos ayuda a enfocarnos en los electrones más externos del átomo, los cuales son los grandes responsables del comportamiento químico de un elemento.

Podemos generalizar lo que hemos hecho para la configuración electrónica del sodio. Al escribir la *configuración electrónica abreviada* de un elemento, la configuración electrónica del gas noble más cercano a él, y de menor número atómico, se representa con su símbolo químico entre corchetes. Por ejemplo, podemos escribir la configuración electrónica del litio como

$$\text{Li:}\quad [\text{He}]2s^1$$

Nos referimos a los electrones representados por el símbolo del gas noble como el *centro* (o *core*) *de gas noble* del átomo. A estos electrones de la capa interna se les conoce más comúnmente como **electrones internos**. Los electrones que aparecen después del centro de gas noble se conocen como *electrones de la capa externa*. Los electrones de esta capa externa incluyen a los electrones involucrados en el enlace químico, los cuales se conocen como **electrones de valencia**. En el caso de elementos más ligeros (aquellos con un número atómico de 30 o menor), todos los electrones de la capa externa son electrones de valencia. Como explicaremos más adelante, muchos de los elementos pesados tienen subcapas completamente llenas, las cuales no están involucradas en los enlaces y, por lo tanto, no se consideran electrones de valencia.

Si comparamos la configuración electrónica abreviada del litio con la del sodio, podemos apreciar por qué estos dos elementos son tan parecidos químicamente. Éstos tienen el mismo tipo de configuración electrónica en la capa ocupada más externa. De hecho, todos los miembros del grupo de metales alcalinos (1A) tienen un solo electrón de valencia *s* además de una configuración de gas noble.

Metales de transición

El elemento argón (gas noble), marca el final de la fila que inicia con el sodio. La configuración del argón es $1s^22s^22p^63s^23p^6$. En la tabla periódica, el siguiente elemento después del argón es el potasio (K), número atómico 19. Por todas sus propiedades químicas, el potasio es claramente un miembro del grupo de los metales alcalinos. Los hechos experimentales sobre las propiedades del potasio no dejan duda alguna de que el electrón más externo de este elemento ocupa un orbital *s*. Pero esto significa que el electrón de mayor energía *no* ha ocupado un orbital 3*d*, lo que podríamos esperar que hiciera. Aquí, el ordenamiento de los niveles de energía es tal, que el orbital 4*s* tiene menos energía que el orbital 3*d* (Figura 6.25). Entonces, la configuración electrónica abreviada del potasio es

$$\text{K:}\quad [\text{Ar}]4s^1$$

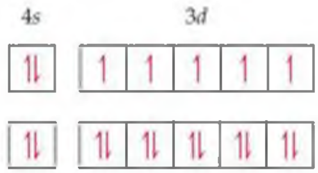
Después de que se completa el llenado del orbital 4*s* (esto ocurre con el átomo de calcio), el siguiente conjunto de orbitales por llenar es el 3*d* (verá que, conforme avancemos, le resultará útil consultar con frecuencia la tabla periódica que aparece en el interior de la portada de este libro). Si comenzamos con el escandio y nos extendemos hasta el zinc, los electrones se van añadiendo a los cinco orbitales 3*d* hasta que están completamente llenos. Por lo tanto, la cuarta fila de la tabla periódica es más ancha que las dos filas anteriores, por 10 elementos. Estos 10 elementos se conocen como **elementos de transición** o **metales de transición**. Observe la posición de estos elementos en la tabla periódica.

Al derivar las configuraciones electrónicas de los elementos de transición, los orbitales se llenan de acuerdo con la regla de Hund; los electrones se agregan a los orbitales 3*d*, de uno en uno, hasta que los cinco orbitales tienen un electrón cada uno. Después se colocan electrones adicionales en los orbitales 3*d* apareando los espines hasta que la capa esté completamente llena.

Las configuraciones electrónicas abreviadas y las representaciones de diagramas de orbitales correspondientes de dos elementos de transición son las siguientes:

Mn: $[Ar]4s^23d^5$ o [Ar]

Zn: $[Ar]4s^23d^{10}$ o [Ar]



Una vez que todos los orbitales $3d$ se han llenado con dos electrones cada uno, se empiezan a ocupar los orbitales $4p$ hasta que se logra un octeto completo de electrones externos ($4s^24p^6$) con el criptón (Kr), número atómico 36, otro de los gases nobles. El rubidio (Rb) marca el comienzo de la quinta fila. Consulte de nuevo la tabla periódica que se encuentra en la portada interior del libro. Observe que esta fila es, en cualquier aspecto, como la anterior, con la excepción de que el valor de n es mayor que 1.

PIÉNSELO UN POCO

De acuerdo con la estructura de la tabla periódica, ¿cuál se ocupa primero, el orbital $6s$ o los orbitales $5d$?

Lantánidos y actínidos

La sexta fila de la tabla periódica comienza de forma similar a la anterior: un electrón en el orbital $6s$ del cesio (Cs) y dos electrones en el orbital $6s$ del bario (Ba). Sin embargo, observe que la tabla periódica tiene entonces una separación, y el conjunto subsiguiente de elementos (elementos 58-71) se coloca por debajo de la parte principal de la tabla. Esta parte es donde comenzamos a encontrar un nuevo conjunto de orbitales, los $4f$.

Hay siete orbitales degenerados $4f$, que corresponden a los siete valores permitidos de m_l, que van de 3 a -3. Por lo tanto, se necesitan 14 electrones para llenar por completo los orbitales $4f$. Los 14 elementos que corresponden al llenado de los orbitales $4f$ se conocen como **elementos lantánidos** o **tierras raras**. Estos elementos se colocan debajo de los demás elementos para evitar que la tabla periódica sea demasiado ancha. Las propiedades de los elementos lantánidos son muy similares, y estos elementos se encuentran juntos en la naturaleza. Durante muchos años fue casi imposible separarlos.

Como las energías de los orbitales $4f$ y $5d$ se encuentran muy cerca entre sí, las configuraciones electrónicas de algunos lantánidos involucran electrones $5d$. Por ejemplo, los elementos lantano (La), cerio (Ce) y praseodimio (Pr) tienen las siguientes configuraciones electrónicas:

$[Xe]6s^2\,5d^1$	$[Xe]6s^2\,5d^1\,4f^1$	$[Xe]6s^2\,4f^3$
Lantano	Cerio	Praseodimio

Como el La tiene un solo electrón $5d$, algunas veces se coloca debajo del itrio (Y) como el primer miembro de la tercera serie de los elementos de transición; el Ce se coloca entonces como el primer miembro de los lantánidos. Sin embargo, de acuerdo con su química, el La puede considerarse como el primer elemento de la serie lantánida. Si se acomodan de esta forma, existen menos excepciones aparentes en el llenado regular de los orbitales $4f$, entre los siguientes miembros de la serie.

Después de la serie de lantánida, la tercera serie de elementos de transición se completa llenando los orbitales $5d$, seguido del llenado de los orbitales $6p$. Esto nos lleva al radón (Rn), el elemento más pesado de los gases nobles conocidos.

La última fila de la tabla periódica comienza llenando los orbitales 7*s*. Los **elementos actínidos**, de los cuales el uranio (U, elemento 92) y el plutonio (Pu, elemento 94) son los más conocidos, se desarrollan completando los orbitales 5*f*. Los elementos actínidos son radiactivos, y la mayoría no se encuentra en la naturaleza.

6.9 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS Y LA TABLA PERIÓDICA

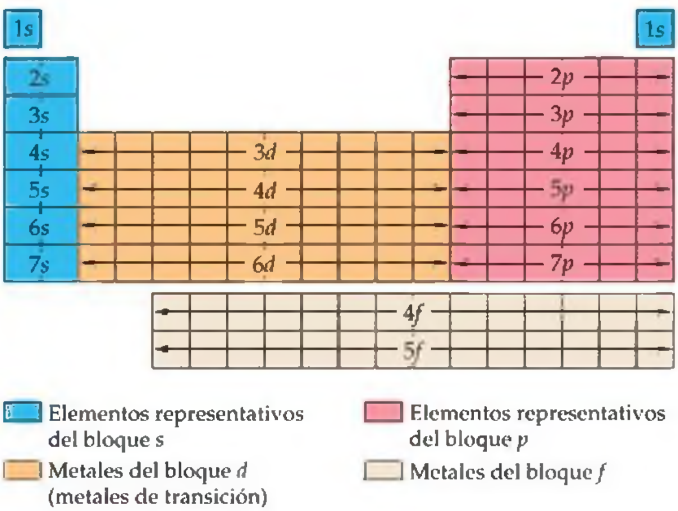
TABLA 6.4 ■ Configuraciones electrónicas de los elementos de los grupos 2A y 3A

Grupo 2A	
Be	$[He]2s^2$
Mg	$[Ne]3s^2$
Ca	$[Ar]4s^2$
Sr	$[Kr]5s^2$
Ba	$[Xe]6s^2$
Ra	$[Rn]7s^2$
Grupo 3A	
B	$[He]2s^22p^1$
Al	$[Ne]3s^23p^1$
Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$
In	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$
Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$

Nuestro breve estudio sobre las configuraciones electrónicas de los elementos nos ha llevado a través de la tabla periódica. Hemos visto que las configuraciones electrónicas de los elementos se relacionan con su posición en la tabla periódica. Esta tabla está estructurada de manera que los elementos con el mismo patrón de configuración electrónica de su capa externa (de valencia) estén acomodados en columnas. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas de los elementos en los grupos 2A y 3A aparecen en la tabla 6.4 ◀. Vemos que todos los elementos del 2A tienen configuraciones externas ns^2, mientras que todos los elementos del 3A tienen configuraciones ns^2np^1.

En la tabla 6.2 vimos que el número total de orbitales en cada capa es igual a n^2: 1, 4, 9 o 16. Debido a que cada orbital puede contener dos electrones, cada capa puede acomodar hasta $2n^2$ electrones: 2, 8, 18 o 32. La estructura de la tabla periódica refleja su estructura orbital. La primera fila tiene dos elementos, la segunda y tercera filas tienen ocho elementos, la cuarta y quinta filas tienen 18 elementos y la sexta fila tiene 32 (incluyendo los metales lantánidos). Algunos de los números se repiten porque llegamos al final de una fila de la tabla periódica antes de que una capa se llene por completo. Por ejemplo, la tercera fila tiene ocho elementos, los cuales corresponden al llenado de los orbitales 3*s* y 3*p*. Los orbitales restantes de la tercera capa, los orbitales 3*d*, no comienzan a llenarse sino hasta la cuarta fila de la tabla periódica (y luego de que se ha llenado el orbital 4*s*). Asimismo, los orbitales 4*d* no comienzan a llenarse sino hasta la quinta fila de la tabla, y los orbitales 4*f* no comienzan a llenarse sino hasta la sexta fila.

Todas estas observaciones son evidentes en la estructura de la tabla periódica. Por esta razón, enfatizamos que *la tabla periódica es la mejor guía para saber el orden en que se llenan los orbitales.* Puede escribir con facilidad la configuración electrónica de un elemento si lo hace de acuerdo con su posición en la tabla periódica. El patrón se resume en la figura 6.30 ◀. Observe que los elementos pueden agruparse por el *tipo* de orbital en el que se colocan los electrones. Del lado izquierdo hay *dos* columnas de elementos, coloreadas en azul. Estos elementos, conocidos como metales alcalinos (Grupo 1A) y los metales alcalinotérreos (Grupo 2A), son aquellos en los que los orbitales de valencia *s* se están llenando. Del lado derecho hay un bloque rosa de seis columnas. Éstos son elementos en los que los orbitales de valencia *p* se están llenando. Los bloques *s* y *p* de la tabla periódica forman los **elementos representativos**, los cuales algunas veces son llamados **elementos de los grupos principales**.



▲ **Figura 6.30 Regiones de la tabla periódica.** En este diagrama de bloques de la tabla periódica se muestra el orden en el que se agregan los electrones a los orbitales conforme nos movemos de principio a fin a través de la tabla.

En la mitad de la figura 6.30 hay un bloque dorado de *10* columnas que contienen a los metales de transición. Éstos son los elementos en los que los orbitales de valencia *d* se están llenando. Debajo de la parte principal de la tabla hay dos filas color café claro que contienen *14* columnas. Estos elementos se conocen con frecuencia como los **metales del bloque *f***, debido a que son los elementos cuyos orbitales de valencia *f* se están llenando. Recuerde que los números 2, 6, 10 y 14 son precisamente los números de electrones que pueden llenar las subcapas *s*, *p*, *d* y *f*, respectivamente. También recuerde que la capa 1*s* es la primera subcapa *s*, la 2*p* es la primera subcapa *p*, la 3*d* es la primera subcapa *d* y la 4*f* es la primera subcapa *f*.

EJERCICIO RESUELTO 6.8 **Configuraciones electrónicas para un grupo**

¿Cuál es la configuración electrónica de valencia que es característica de los elementos del grupo 7A, los halógenos?

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Primero localizamos a los halógenos en la tabla periódica, escribimos las configuraciones electrónicas para los dos primeros elementos, y después determinamos la similitud general entre ellos.

Resolución: El primer miembro del grupo de los halógenos es el flúor, número atómico 9. La configuración electrónica abreviada para el flúor es

$$\text{F:} \quad [\text{He}]2s^2 2p^5$$

De forma similar, la del cloro, el segundo halógeno es

$$\text{Cl:} \quad [\text{Ne}]3s^2 3p^5$$

A partir de estos ejemplos, vemos que la configuración electrónica de valencia característica de un halógeno es ns^2np^5, donde n va de 2, en el caso del flúor, hasta 6, en el caso del astato.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Qué familia de elementos se caracteriza por la configuración electrónica ns^2np^2, en la capa ocupada más externa?

Respuesta: Grupo 4A.

EJERCICIO RESUELTO 6.9 **Configuraciones electrónicas a partir de la tabla periódica**

(a) Escriba la configuración electrónica para el bismuto, elemento 83. **(b)** Escriba la configuración electrónica abreviada para este elemento. **(c)** ¿Cuántos electrones desapareados posee cada átomo de bismuto?

SOLUCIÓN

(a) Escribimos la configuración moviéndonos a través de la tabla periódica fila por fila, y escribiendo las ocupaciones del orbital correspondiente a cada fila (consulte la figura 6.29).

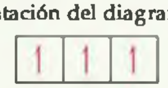
Primera fila	$1s^2$
Segunda fila	$2s^22p^6$
Tercera fila	$3s^23p^6$
Cuarta fila	$4s^23d^{10}4p^6$
Quinta fila	$5s^24d^{10}5p^6$
Sexta fila	$6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$
Total:	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$

Observe que 3 es el valor más bajo posible que n puede tener para un orbital d, y que 4 es el valor más bajo posible de n para un orbital f.

El total de los números en superíndice debe ser igual al número atómico del bismuto, 83. Los electrones pueden presentarse, como aparece arriba en la fila "Total", en orden creciente de número cuántico principal. Sin embargo, también es correcto presentar los orbitales en el orden en que se leen en la figura 6.30: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^{14}5d^{10}6p^3$.

(b) Para escribir la configuración electrónica abreviada localizamos al bismuto en la tabla periódica y después *retrocedemos* hacia el gas noble más cercano, el cual es el Xe, elemento 54. Entonces, el centro de gas noble es [Xe]. Después leemos los electrones externos en la tabla periódica como lo hicimos antes. Si nos movemos del Xe al Cs, elemento 55, estaremos en la sexta fila. Al movernos en esta fila hasta el Bi, obtenemos los electrones externos. Por lo tanto, la configuración electrónica abreviada es $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$ o $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$.

(c) A partir de la configuración electrónica abreviada vemos que la única subcapa parcialmente ocupada es la $6p$. La representación del diagrama de orbitales para esta subcapa es

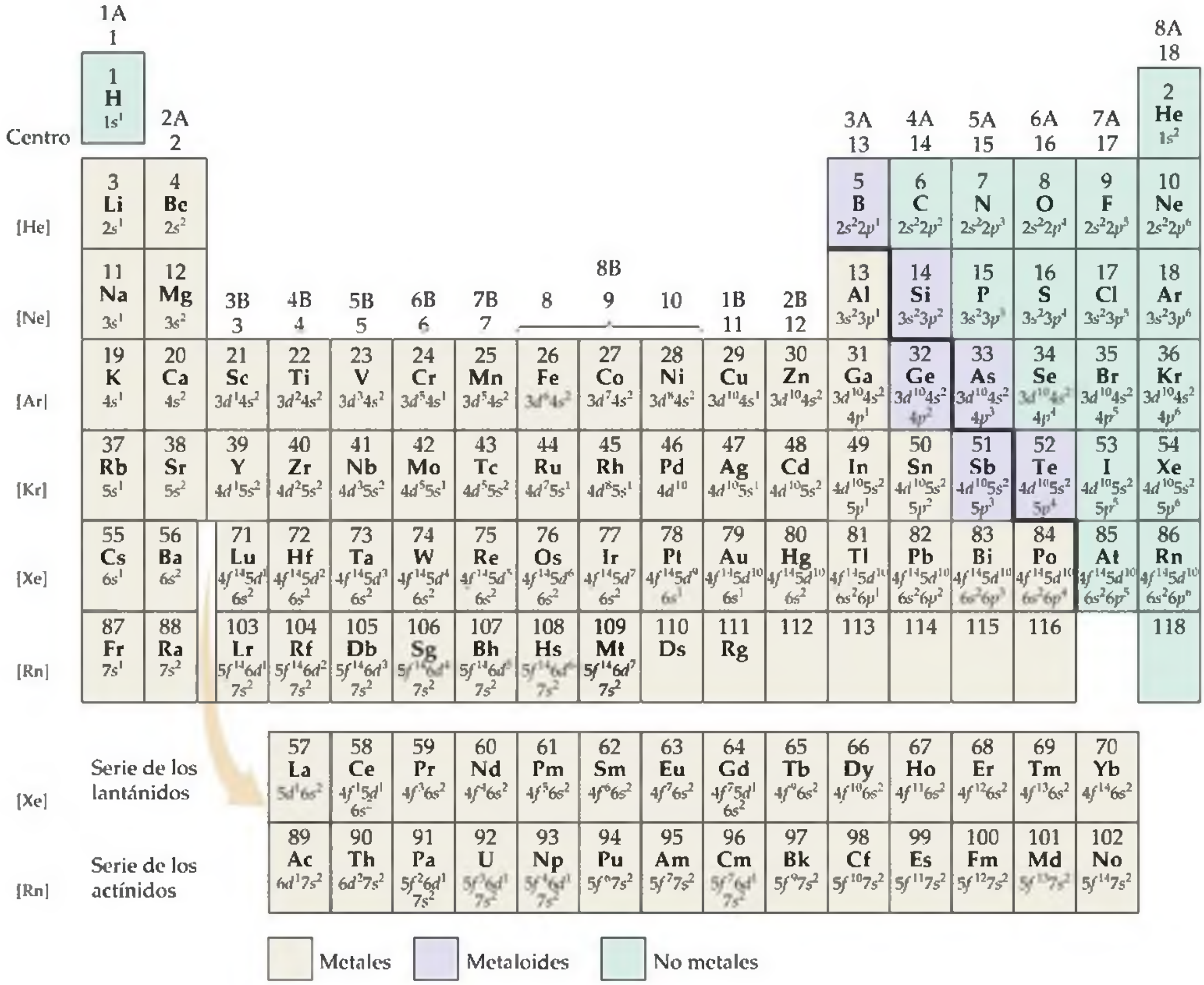


De acuerdo con la regla de Hund, los tres electrones $6p$ ocupan individualmente los tres orbitales $6p$, con sus espines en paralelo. Por lo tanto, hay tres electrones desapareados en cada átomo de bismuto.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice la tabla periódica para escribir las configuraciones electrónicas abreviadas para **(a)** Co (número atómico 27), **(b)** Te (número atómico 52).

Respuestas: **(a)** $[\text{Ar}]4s^23d^7$ o $[\text{Ar}]3d^74s^2$, **(b)** $[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^4$ o $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$.



▲ **Figura 6.31 Configuraciones electrónicas de valencia de los elementos.**

La figura 6.31 ▲ muestra las configuraciones electrónicas de valencia del estado basal de todos los elementos. Puede utilizar esta figura para verificar sus respuestas cuando practique la escritura de las configuraciones electrónicas. Hemos escrito estas configuraciones con los orbitales listados por orden creciente de número cuántico principal. Como vimos en el Ejercicio resuelto 6.9, también podemos presentar los orbitales de acuerdo con el orden en que se llenan, tal como se leerían en la tabla periódica.

Las configuraciones electrónicas de la figura 6.31 nos permite volver a analizar el concepto de *electrones de valencia*. Por ejemplo, observe que cuando nos movemos del Cl ($[Ne]3s^23p^5$) hacia el Br ($[Ar]3d^{10}4s^24p^5$) añadimos una subcapa completa de electrones $3d$ a los electrones de la capa más externa además del centro de gas noble Ar. Aunque los electrones $3d$ son electrones de la capa más externa, no están involucrados en un enlace químico y, por lo tanto, no se consideran electrones de valencia. Por lo tanto, consideramos sólo a los electrones $4s$ y $4p$ del Br como electrones de valencia. De forma similar, si comparamos la configuración electrónica de la Ag y el Au, este último tiene completamente llena la capa $4f^{14}$, además del centro de gas noble, pero dichos electrones $4f$ no están involucrados en enlace alguno. En general, *en el caso de los elementos representativos no consideramos completamente llenas las subcapas* d *o* f *para que estén entre los electrones de valencia, y en el caso de los elementos de transición de igual forma no consideramos una subcapa* f *completamente llena para que esté entre los electrones de valencia.*

Configuraciones electrónicas anómalas

Si revisa cuidadosamente la figura 6.31, verá que las configuraciones electrónicas de ciertos elementos parece que no siguen las reglas que acabamos de explicar. Por ejemplo, la configuración electrónica del cromo es $[Ar]3d^54s^1$, en lugar de $[Ar]3d^44s^2$, la configuración que habríamos esperado. De forma similar, la configuración del cobre es $[Ar]3d^{10}4s^1$, en lugar de $[Ar]3d^94s^2$. Este comportamiento anómalo es consecuencia en gran medida de la cercanía entre las energías de los orbitales $3d$ y $4s$. Esto con frecuencia ocurre cuando hay suficientes electrones para conseguir que conjuntos de orbitales degenerados se llenen precisamente hasta la mitad (como en el caso del cromo) o para llenar por completo una subcapa *d* (como en el cobre). Existen algunos casos similares entre los metales más pesados de transición (aquellos que tienen parcialmente llenos los orbitales $4d$ o $5d$) y entre los metales del bloque *f*. Aunque estas diferencias mínimas son interesantes, no tienen gran importancia química.

PIÉNSELO UN POCO

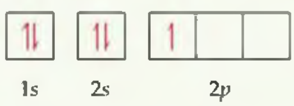
Los elementos Ni, Pd, y Pt se encuentran en el mismo grupo. Al examinar las configuraciones electrónicas de estos elementos en la figura 6.31, ¿qué puede concluir sobre las energías relativas de los orbitales nd y $(n + 1)s$ para este grupo?

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

El boro, número atómico 5, se presenta naturalmente como dos isótopo, ^{10}B y ^{11}B, con abundancias naturales de 19.9 y 80.1%, respectivamente. **(a)** ¿De qué formas difieren los isótopos entre sí? ¿La configuración electrónica del ^{10}B es diferente a la del ^{11}B? **(b)** Dibuje el diagrama de orbitales para un átomo de ^{11}B. ¿Cuáles electrones son los de valencia? **(c)** Indique tres formas importantes en las que los electrones $1s$ del boro difieren de sus electrones $2s$. **(d)** El boro elemental reacciona con flúor para formar BF_3, un gas. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de boro sólido con gas flúor. **(e)** ΔH_f° del $BF_3(g)$ es -1135.6 kJ mol^{-1}. Calcule el cambio de entalpía estándar en la reacción del boro con flúor. **(f)** Cuando el BCl_3, también un gas a temperatura ambiente, entra en contacto con el agua, los dos reaccionan para formar ácido clorhídrico HCl y ácido bórico, H_3BO_3, un ácido muy débil en agua. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para esta reacción.

SOLUCIÓN

(a) Los dos isótopos del boro difieren en el número de neutrones en el núcleo. (Secciones 2.3 y 2.4) Cada uno de los isótopos contiene cinco protones, pero el ^{10}B contiene cinco neutrones, mientras que el ^{11}B contiene seis neutrones. Los dos isótopos del boro tienen configuraciones electrónicas idénticas, $1s^22s^22p^1$, porque cada uno tiene cinco electrones.
(b) El diagrama de orbitales completo es



Los electrones de valencia son los que ocupan la capa más externa, los electrones $2s^2$ y $2p^1$. Los electrones $1s^2$ conforman los electrones centrales, lo cual representamos como [He], cuando escribimos la configuración electrónica abreviada, $[He]2s^22p^1$.
(c) Los orbitales $1s$ y $2s$ son esféricos, pero difieren en tres aspectos principales: primero, el orbital $1s$ tiene menor energía que el orbital $2s$. Segundo, la distancia promedio entre los electrones $2s$ y el núcleo es mayor que la de los electrones $1s$, por lo que el orbital $1s$ es más pequeño que el $2s$. Tercero, el orbital $2s$ tiene un nodo, mientras que el orbital $1s$ no tiene nodos (Figura 6.19).
(d) La ecuación química balanceada es

$$2\ B(s) + 3\ F_2(g) \longrightarrow 2\ BF_3(g)$$

(e) $\Delta H^\circ = 2(-1135.6) - [0 + 0] = -2271.2$ kJ. La reacción es demasiado exotérmica.
(f) $BCl_3(g) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow H_3BO_3(ac) + 3\ H^+(ac) + 3\ Cl^-(ac)$. Observe que debido a que el H_3BO_3 es un ácido muy débil, su fórmula química se escribe de forma molecular, como explicamos en la sección 4.3.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 6.1 La **estructura electrónica** de un átomo describe las energías y el arreglo de los electrones alrededor del átomo. Mucho de lo que se conoce acerca de la estructura electrónica de los átomos se obtuvo mediante la observación de la interacción de la luz con la materia. La luz visible y otras formas de **radiación electromagnética** (también conocida como energía radiante) se mueven a través del vacío a la velocidad de la luz, $c = 3.00 \times 10^8$ m/s. La radiación electromagnética tiene tanto una componente eléctrica como una componente magnética que varía periódicamente de manera ondulatoria. La característica ondulatoria de la energía radiante le permite ser descrita como **longitud de onda**, λ, y **frecuencia**, ν, las cuales están interrelacionadas: $c = \lambda\nu$.

Sección 6.2 Planck propuso que la cantidad mínima de energía radiante que un objeto puede ganar o perder está relacionada con la frecuencia de la radiación: $E = h\nu$. A esta cantidad más pequeña se le llama **cuanto** de energía. A la constante h se le llama **constante de Planck**: $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J-s. En la teoría cuántica, la energía está cuantizada, lo que significa que sólo puede contener ciertos valores permitidos. Einstein utilizó la teoría cuántica para explicar el **efecto fotoeléctrico**, la emisión de electrones de la superficie de un metal mediante una luz. Propuso que la luz se comporta como si consistiera en paquetes de energía cuantizados llamados **fotones**. Cada fotón transporta energía, $E = h\nu$.

Sección 6.3 La dispersión de la radiación en sus longitudes de onda componentes produce un **espectro**. Si el espectro contiene todas las longitudes de onda, se le llama **espectro continuo**; si sólo contiene ciertas longitudes de onda específicas, al espectro se le conoce como **espectro de líneas**. La radiación emitida por átomos de hidrógeno excitados forman un espectro de líneas; las frecuencias observadas en el espectro siguen una sencilla relación matemática que involucra enteros pequeños.

Bohr propuso un modelo del átomo de hidrógeno que explica su espectro de líneas. En este modelo la energía del electrón en el átomo de hidrógeno depende del valor de un número n, llamado número cuántico. El valor de n debe ser un entero positivo (1, 2, 3, ...), y cada valor de n corresponde a una energía específica diferente, E_n. La energía del átomo se incrementa al incrementarse n. La menor cantidad de energía se logra cuando $n = 1$; a esto se le llama **estado basal** del átomo de hidrógeno. Los demás valores de n corresponden a **estados excitados** del átomo. Se emite luz cuando un electrón pasa de un estado de energía más alto a uno más bajo; la luz se debe absorber para excitar al electrón de un estado de energía más bajo a uno más alto. La frecuencia de luz que se emite o que se absorbe debe ser tal que $h\nu$ iguala la diferencia de energía entre dos estados permitidos del átomo.

Sección 6.4 De Broglie propuso que la materia, al igual que los electrones, debe exhibir propiedades ondulatorias. Esta hipótesis de las **ondas de materia** se demostró de manera experimental mediante la observación de la difracción de los electrones. Un objeto tiene una longitud de onda característica que depende de su **momento**, mv: $\lambda = h/mv$. El descubrimiento de las propiedades ondulatorias del electrón dio origen al **principio de incertidumbre** de Heisenberg, el cual establece que existe un límite inherente en la precisión con la que se puede medir al mismo tiempo la posición y el momento de una partícula.

Sección 6.5 En el modelo de la mecánica cuántica del átomo de hidrógeno, el comportamiento del electrón se describe mediante funciones matemáticas llamadas **funciones de onda**, identificadas con la letra griega ψ. Cada función de onda permitida contiene una energía conocida con precisión, pero la ubicación del electrón no puede determinarse de manera exacta; en su lugar, la probabilidad de que se encuentre en un punto específico del espacio está dada por la **densidad de probabilidad**, ψ^2. La distribución de **densidad electrónica** es un mapa de la probabilidad de encontrar al electrón en todos los puntos del espacio.

A las funciones de onda permitidas del átomo de hidrógeno se les llama **orbitales**. Un orbital se describe mediante una combinación de un entero y una letra, que corresponden a los valores de los tres números cuánticos para los orbitales. El número cuántico principal, n, se indica por los enteros 1, 2, 3, ... Este número cuántico se relaciona de manera más directa con el tamaño y la energía del orbital. El número cuántico azimutal (o de momento angular), l, se indica por las letras s, p, d, f, y así sucesivamente, y corresponden con los valores 0, 1, 2, 3, ... El número cuántico l define la forma del orbital. Para un valor dado de n, l puede contener valores enteros en el intervalo de 0 a $(n - 1)$. El número cuántico magnético, m_l, se relaciona con la orientación del orbital en el espacio. Para un valor dado de l, m_l puede contener valores enteros en un intervalo de $-l$ a l, incluido el 0. Se pueden emplear planos cartesianos para señalar las orientaciones de los orbitales. Por ejemplo, a los tres orbitales $3p$ se les designa $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, en donde los subíndices indican el eje a lo largo del cual el orbital está orientado.

Una **capa electrónica** es un conjunto de orbitales con el mismo valor de n, tal como $3s$, $3p$ y $3d$. En el átomo de hidrógeno todos los orbitales de una capa electrónica tienen la misma energía. Una subcapa es el conjunto de uno o más orbitales con los mismos valores de n y l; por ejemplo, $3s$, $3p$ y $3d$ son cada una subcapas de la capa $n = 3$. Existe un orbital en una subcapa s, tres en una subcapa p, cinco en una subcapa d, y siete en una subcapa f.

Sección 6.6 Las representaciones de contorno son útiles para visualizar las características espaciales (formas) de los orbitales. Representados de esta manera, los orbitales s aparecen como esferas que aumentan de tamaño a medida que n aumenta. La **función probabilidad radial** nos indica la probabilidad de que el electrón se encuentre a una cierta distancia del núcleo. La función de onda para cada orbital p tiene dos lóbulos en lados opuestos del núcleo. Están orientados a lo largo de los ejes x, y y z. Cuatro de los orbitales d aparecen como formas con cuatro lóbulos alrededor del núcleo; el quinto, el orbital d_{z^2} está representado por dos lóbulos a lo largo del eje z y una "dona" en el plano xy. A las

regiones en las cuales la función de onda es cero se les llama **nodos**. No hay probabilidad alguna de que el electrón se encuentre en un nodo.

Sección 6.7 En átomos polielectrónicos, las subcapas diferentes de una misma capa electrónica tienen energías diferentes. Para un valor dado de n, la energía de las subcapas aumenta al incrementarse el valor de l: $ns < np < nd < nf$. Los orbitales dentro de la misma subcapa están **degenerados**, lo que significa que tienen la misma energía.

Los electrones tienen una propiedad intrínseca llamada **espín electrónico** que está cuantizado. El **número cuántico magnético de espín**, m_s, puede tener dos valores posibles, $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, que pueden visualizarse como las dos direcciones en las que un electrón puede girar sobre un eje. El **principio de exclusión de Pauli** establece que dos electrones en el átomo no pueden tener los mismos valores para los cuatro números cuánticos n, l, m_l y m_s. Este principio establece un límite de dos respecto al número de electrones que puede ocupar cualquier orbital atómico. Estos dos electrones difieren en el valor de m_s.

Sección 6.8 y 6.9 La **configuración electrónica** de un átomo describe la manera en que se distribuyen los electrones en los orbitales del átomo. Por lo general, las configuraciones electrónicas en estado basal se obtienen al colocar los electrones en los orbitales atómicos de menor energía posible con la restricción de que cada orbital puede contener no más de dos electrones. Cuando los electrones ocupan una subcapa con más de un orbital degenerado (p, d, f) tal como la subcapa $2p$, la **regla de Hund** establece que la menor cantidad de energía se obtiene al incrementar al máximo el número de electrones con el mismo espín de electrón. Por ejemplo, en la configuración electrónica del estado basal del carbono, los dos electrones $2p$ tienen el mismo espín y deben ocupar dos orbitales $2p$ diferentes.

Los elementos en cualquier grupo dado de la tabla periódica tienen el mismo tipo de arreglo electrónico en sus capas más externas. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas de los alógenos flúor y cloro son $[He]2s^22p^5$ y $[Ne]3s^23p^5$, respectivamente. Los electrones de las capas externas son aquellos que se encuentran afuera de los orbitales ocupados por el siguiente elemento de gas noble de menor nivel. Lo electrones de las capas externas que tienen que ver con los enlaces químicos son los **electrones de valencia** de un átomo; para los elementos con número atómico igual a 30 o menos, todos los electrones de la capa externa son electrones de valencia. A los electrones que no son electrones de valencia se les llama **electrones internos**.

La tabla periódica esta dividida en diferentes tipos de elementos, de acuerdo con sus configuraciones electrónicas. A los elementos cuya capa más externa es una subcapa s o una p se les conoce como **elementos representativos** (o de los **grupos principales**). Los metales alcalinos (Grupo 1A), los halógenos (Grupo 7A) y los gases nobles (Grupo 8A) son elementos representativos. A los elementos cuya subcapa d se está llenando se les llama **elementos de transición** (o **metales de transición**). A los elementos cuya subcapa $4f$ se está llenando se les llama **elementos lantánidos** (o **tierras raras**). Los **elementos actínidos** son aquellos cuya capa $5f$ se está llenando. Los elementos lantánidos y actínidos son conocidos en conjunto como los **metales del bloque** f. Estos elementos aparecen en dos filas de 14 elementos debajo de la parte principal de la tabla periódica. La estructura de la tabla periódica, resumida en la figura 6.30, nos permite escribir la configuración electrónica de un elemento a partir de su posición en la tabla periódica.

HABILIDADES CLAVE

- Calcular la longitud de onda de la radicación electromagnética dada su frecuencia o su frecuencia dada su longitud de onda.
- Ordenar los tipos de radiación comunes en el espectro electromagnético de acuerdo con sus longitudes de onda o energía.
- Comprender el concepto de fotones, y calcular sus energías dadas tanto su frecuencia como su longitud de onda.
- Explicar cómo se relaciona el espectro de líneas de los elementos con el concepto de estados de energía cuantizada de los electrones en los átomos.
- Familiarizarse con las propiedades ondulatorias de la materia.
- Comprender cómo el principio de incertidumbre limita la precisión con la que podemos especificar la posición y el momento de las partículas subatómicas como los electrones.
- Saber cómo los números cuánticos se relacionan con el número y el tipo de orbitales, y reconocer las diferentes formas de los orbitales.
- Interpretar la gráficas de la función de probabilidad radial para los orbitales.
- Dibujar un diagrama de niveles de energía para los orbitales en un átomo de muchos electrones (polielectrónico), y describir de qué manera los electrones ocupan los orbitales en estado basal de un átomo, mediante el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.
- Emplear la tabla periódica para escribir las configuraciones electrónicas abreviadas y determinar el número de electrones desapareados en un átomo.

ECUACIONES CLAVE

- $c = \lambda\nu$ [6.1] — la luz como una onda: c = velocidad de la luz (3.00×10^8 m/s), λ = longitud de onda en metros, ν = frecuencia en s^{-1}
- $E = h\nu$ [6.2] — la luz como una partícula (fotón): E = energía del fotón en Joules, h = constante de Planck (6.626×10^{-34} J-s), ν = frecuencia en s^{-1} (misma frecuencia que la fórmula anterior)
- $\lambda = h/mv$ [6.8] — la materia como una onda: λ = longitud de onda, h = constante de Planck, m = masa del objeto en kg, v = velocidad del objeto en m/s
- $\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$ [6.9] — el principio de incertidumbre de Heisenberg. La incertidumbre en la posición (Δx) y el momento ($\Delta(mv)$) de un objeto no puede ser igual a cero; el menor valor de su producto es $h/4\pi$

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

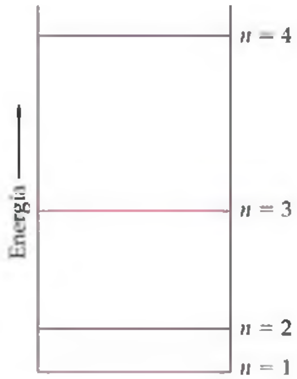
6.1 Considere la onda de agua que aparece a continuación. **(a)** ¿Cómo podría medir la velocidad de la onda? **(b)** ¿Cómo determinaría su longitud de onda? **(c)** Dada la velocidad y la longitud de onda de la onda, ¿cómo podría determinar la frecuencia de la onda? **(d)** Sugiera un experimento independiente para determinar la frecuencia de la onda. [Sección 6.1]

6.2 Una popular aparato de cocina produce radiación eletromagnética con una frecuencia de 2450 MHz. De acuerdo con la figura 6.4 responda lo siguiente: **(a)** Estime la longitud de onda de la radiación. **(b)** ¿Será visible para el ojo humano la radiación producida por el aparato? **(c)** Si la radiación no es visible, ¿los fotones de esta radiación tendrán más o menos energía que los fotones de la luz visible? **(d)** ¿De qué aparato de cocina se trata? [Sección 6.1]

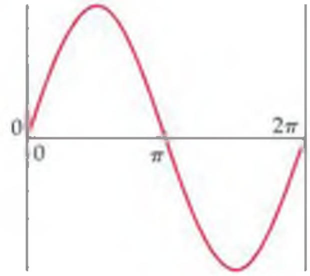
6.3 Como muestra la siguiente fotografía, cuando un quemador eléctrico se encuentra a su máxima potencia muestra un brillo naranja. **(a)** Al modificar el quemador a un nivel más bajo, el quemador sigue produciendo calor pero el brillo naranja desaparece. ¿Cómo se puede explicar este efecto mediante una de las observaciones fundamentales que dieron lugar al concepto de cuanto? **(b)** Suponga que la energía proporcionada al quemador se pudiera incrementar al siguiente nivel de la estufa. ¿Qué observaríamos en relación con la luz visible que emite el quemador? [Sección 6.2]

6.4 El fenómeno común del arco iris sucede debido a la difracción de la luz del sol a través de las gotas de lluvia. **(a)** ¿Aumenta o disminuye la longitud de onda conforme la examinamos desde la banda externa hasta la interna del arco iris? **(b)** ¿Aumenta o disminuye la frecuencia de la luz si la examinamos de adentro hacia fuera? **(c)** Suponga que en lugar de luz solar utilizamos la luz visible de un tubo de descarga de hidrógeno como fuente luz. ¿Cuál cree que será el aspecto del "arco iris del tubo de descarga de hidrógeno"? [Sección 6.3]

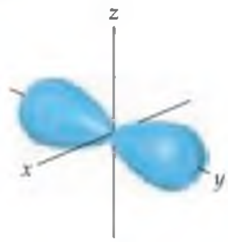
6.5 Un sistema mecánico cuántico tiene los niveles de energía que aparecen en el siguiente diagrama. Los niveles de energía están ordenados mediante un solo numero cuántico n, el cual es un entero. **(a)** Según el diagrama, ¿cuáles números cuánticos están involucrados en la transición que requiere más energía? **(b)** ¿Cuáles números cuánticos están involucrados en la transición que requiere menos energía? **(c)** De acuerdo con el dibujo, ordene de manera ascendente por longitud de onda de la luz que se absorbe o se emite durante la transición: (i) $n = 1$ a $n = 2$; (ii) $n = 3$ a $n = 2$; (iii) $n = 2$ a $n = 4$; (iv) $n = 3$ a $n = 1$. [Sección 6.3]



6.6 Considere un sistema unidimensional ficticio con un electrón. La función de onda para el electrón, dibujada en la parte superior de la siguiente columna, es $\psi(x)$ = sen x desde $x = 0$ hasta $x = 2\pi$. **(a)** Dibuje la densidad de probabilidad, $\psi^2(x)$, desde $x = 0$ hasta $x = 2\pi$. **(b)** ¿En qué valor o valores de x habrá una densidad de probabilidad mayor de encontrar un electrón? **(c)** ¿Cuál es la probabilidad de que el electrón se encuentre en $x = \pi$? ¿Cuál es el punto en cuestión en la función de onda dada? [Sección 6.5]



6.7 A continuación aparece la representación de contorno de uno de los orbitales de la capa $n = 3$ de un átomo de hidrógeno. **(a)** ¿Cuál es el número cuántico l para este orbital? **(b)** ¿Cómo clasificamos este orbital? **(c)** ¿Cómo modificaría el diagrama para mostrar el orbital análogo para la capa $n = 4$? [Sección 6.6]



6.8 El dibujo que aparece a continuación muestra parte del diagrama de orbitales de un elemento. **(a)** Tal como está, el diagrama es *incorrecto*. ¿Por qué? **(b)** ¿Cómo corregiría el diagrama sin modificar el número de electrones? **(c)** ¿A cuál grupo dentro de la tabla periódica pertenece el elemento? [Sección 6.8]

EJERCICIOS

La naturaleza ondulatoria de la luz

6.9 ¿Cuáles son las unidades básica del SI para **(a)** la longitud de onda de la luz, **(b)** la frecuencia de la luz, **(c)** la velocidad de la luz?

6.10 **(a)** ¿Cuál es la relación entre la longitud de onda y la frecuencia de la energía radiante? **(b)** El ozono de la atmósfera superior absorbe energía en el intervalo de 210-230 nm del espectro. ¿En cuál región del espectro electromagnético ocurre la radiación?

6.11 Clasifique cada uno de los siguientes enunciados como falso o verdadero. Para aquellos que sean falsos, corrija el enunciado. **(a)** La luz visible es una forma de radiación electromagnética. **(b)** La frecuencia de la radiación se incrementa al aumentar la longitud de onda. **(c)** La luz ultravioleta tiene una longitud de onda más grande que la luz visible. **(d)** Los rayos X viajan más rápido que las microondas. **(e)** La radiación electromagnética y las ondas de sonido viajan a la misma velocidad.

6.12 Determine cuál de los siguientes enunciados es falso, y corríjalo. **(a)** La radiación electromagnética es incapaz de pasar a través del agua. **(b)** La radiación electromagnética viaja a través del vacío a una velocidad constante, sin importar la longitud de onda. **(c)** La luz infrarroja tiene frecuencias más altas que la luz visible. **(d)** El brillo de una chimenea, la energía dentro de un horno de microondas, y el sonido de una sirena para niebla son todas formas de radiación electromagnética.

6.13 Organice los siguientes tipos de radiaciones electromagnéticas en orden ascendente de longitud de onda: infrarroja, luz verde, luz roja, ondas de radio, rayos X, luz ultravioleta.

6.14 Organice los siguientes tipos de radiación electromagnética en orden ascendente de longitud de onda: **(a)** los rayos gamma producidos por un núclido radiactivo empleado para producir imágenes médicas; **(b)** la radiación de una estación de radio de FM a 93.1 MHz en el cuadrante; **(c)** una señal de una estación de radio de AM a 680 kHz en el cuadrante; **(d)** la luz amarilla de las lámparas de vapor de sodio del alumbrado público; **(e)** la luz roja de un diodo emisor de luz, como en la pantalla de una calculadora.

6.15 **(a)** ¿Cuál es la frecuencia de la radiación que tiene una longitud de onda de 10 μm, con respecto al tamaño de una bacteria? **(b)** ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación que tiene una frecuencia de 5.50 × 1014 s^{-1}? **(c)** ¿Las radiaciones en los incisos (a) y (b) serían visibles al ojo humano? **(d)** ¿Cuál es la distancia que viaja la radiación electromagnética durante 50.0 μs?

6.16 **(a)** ¿Cuál es la frecuencia de la radiación cuya longitud de onda es 10.0 Å? **(b)** ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación que tiene una frecuencia de 7.6×10^{10} s^{-1}? **(c)** ¿Las radiaciones de los incisos (a) y (b) serán detectadas mediante un detector de rayos X? **(d)** ¿Cuál es la distancia que viaja la radiación electromagnética durante 25.5 fs?

6.17 Un láser de iones de argón emite luz a 532 nm. ¿Qué frecuencia tiene esta radiación? Utilice la figura 6.4 para predecir el color asociado con esta longitud de onda.

6.18 Es posible convertir energía radiante en energía eléctrica mediante el uso de celdas fotovoltaicas. Si asume una eficiencia de conversión igual, ¿cuál producirá mayor energía eléctrica por fotón la radiación infrarroja o la ultravioleta?

Energía cuantizada y fotones

6.19 Si la estatura humana fuera cuantizada en incrementos de un pie, ¿qué pasaría con la altura de un niño mientras crece?

6.20 El artículo de Einstein de 1905 sobre el efecto fotoeléctrico fue la primera aplicación importante de la hipótesis cuántica de Planck. Describa la hipótesis original de Planck, y explique cómo Einstein la utilizó en su teoría del efecto fotoeléctrico.

6.21 **(a)** Un apuntador de láser rojo emite una luz con una longitud de onda de 650 nm. ¿Cuál es la frecuencia de la luz? **(b)** ¿Cuál es la energía de 1 mol de estos fotones? **(c)** El apuntador láser emite luz debido a la excitación de los electrones en el material (mediante una batería) desde su estado basal hasta un estado de excitación más alto. Cuando los electrones regresan a su estado basal pierden el exceso de energía en la forma de 650 nm fotones. ¿Cuál la diferencia de la energía entre el estado basal y el estado excitado en el material láser?

6.22 Si suministra 120 voltios de electricidad a través de un pepinillo en conserva, éste emitirá humo y brillará con un color naranja-amarillo. La luz emitida se debe a la excitación de los iones sodio en la conserva; su regreso al estado basal da como resultado la emisión de luz (vea la figura 6.13b y el Ejercicio resuelto 6.3). **(a)** La longitud de onda de la luz emitida es de 589 nm. Calcule su frecuencia. **(b)** ¿Cuál es la energía de 0.10 mol de estos fotones? **(c)** Calcule la diferencia de energía entre los estados basal y excitado del ion sodio. **(d)** Si remoja el pepinillo en una disolución salina diferente por un largo tiempo, como el cloruro de estroncio, ¿seguirá conservando la misma emisión de luz de 589 nm? ¿Explique su respuesta?

6.23 **(a)** Calcule y compare la energía de un fotón con una longitud de onda de 3.3 μm con otro cuya longitud de onda es de 0.154 nm. **(b)** Utilice la figura 6.4 para identificar la región del espectro electromagnético al cual pertenece cada uno.

6.24 Una estación de radio en AM transmite a 1010 kHz, y su estación hermana en FM transmite a 98.3 MHz. Calcule y compare la energía de los fotones emitidos por estas dos estaciones de radio.

6.25 Debido a la exposición a la luz UV con una longitud de alrededor de 325 nm, ocurre cierto tipo de quemadura. **(a)** ¿Cuál es la energía de un fotón con esta longitud de onda? **(b)** ¿Cuál es la energía de un mol de estos fotones? **(c)** ¿Cuántos fotones hay en una haz de 1.00 mJ de esta radiación? **(d)** Estos fotones de UV pueden romper enlaces químicos en su piel y provocar quemaduras de sol (una forma de daño por radiación). Si la radiación de 325 nm proporciona la energía exacta para romper un enlace químico promedio en la piel, estime la energía promedio de estos enlaces en kJ/mol.

6.26 La energía radiante se puede utilizar para romper enlaces químicos. Se requiere un mínimo de energía de 941 kJ/mol para romper un enlace nitrógeno-nitrógeno en N_2. ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación más grande que posee la energía necesaria para romper el enlace?, ¿qué tipo de radiación eletromagnética es ésta?

6.27 Un diodo láser emite una longitud de onda de 987 nm. **(a)** ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta radiación? **(b)** Toda su energía de salida se absorbe mediante un detector que mide una energía total de 0.52 J en un periodo de 32 s. ¿Cuántos fotones por segundo emite el láser?

6.28 Un objeto estelar emite radiación a 3.55 mm. **(a)** ¿De qué tipo de espectro electromagnético es la radiación? **(b)** Si el detector captura 3.2×10^8 fotones por segundo en su longitud de onda, ¿cuál es la energía total de los fotones detectados en una hora?

6.29 El molibdeno metálico debe absorber radiación con una frecuencia mínima de 1.09×10^{15} s^{-1} antes de que pueda emitir un electrón de su superficie mediante el efecto fotoeléctrico. **(a)** ¿Cuál es la energía mínima necesaria para emitir un electrón? **(b)** ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación que proporcionará un fotón con esta energía? **(c)** Si al molibdeno lo irradiamos con luz con una longitud de onda igual a 120 nm, ¿cuál es la energía cinética máxima posible de los electrones emitidos?

6.30 El sodio metálico requiere un fotón con una energía mínima de 4.41×10^{-19} J para emitir electrones. **(a)** ¿Cuál es la frecuencia mínima de luz necesaria para emitir electrones del sodio mediante el efecto fotoeléctrico? **(b)** ¿Cuál es la longitud de onda de esta luz? **(c)** Si se irradia al sodio con una luz de 439 nm, ¿cuál es la energía cinética máxima posible para los electrones emitidos? **(d)** ¿Cuál es el número máximo de electrones que se pueden emitir mediante una luz cuya energía total es igual a 1.00 μJ?

Modelo de Bohr: ondas de materia

6.31 Explique cómo la existencia del espectro de líneas es consistente con la teoría de Bohr sobre las energías cuantizadas para el electrón en el átomo de hidrógeno.

6.32 **(a)** En términos de la teoría de Bohr respecto al átomo de hidrógeno, ¿cuál es el proceso que ocurre cuando los átomos de hidrógeno excitados emiten energía radiante de ciertas longitudes de onda, y solamente esas longitudes de onda? **(b)** Durante el movimiento del átomo de hidrógeno de su estado basal a su estado excitado, ¿se "expande" o se "contrae"?

6.33 Cuando ocurren las siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno, ¿se absorbe o se emite energía? **(a)** de $n = 4$ a $n = 2$, **(b)** de un orbital de radio 2.12 Å a uno de radio 8.46 Å, **(c)** un electrón se adhiere al ion H^+ y termina en la capa $n = 3$?

6.34 Indique si se absorbe o se emite energía cuando ocurren las siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno **(a)** de $n = 2$ a $n = 6$, **(b)** de una órbita de radio 4.76 Å a una de radio 0.529 Å, **(c)** del estado $n = 6$ a $n = 9$.

6.35 **(a)** Mediante el uso de la ecuación 6.5, calcule la energía de un electrón en el átomo de hidrógeno cuando $n = 2$ y cuando $n = 6$. Calcule la longitud de onda de la radiación liberada cuado el electrón se mueve de $n = 6$ a $n = 2$. ¿Está la línea en la región visible del espectro electromagnético? Si es así, ¿de qué color es? **(b)** Calcule las energías de un electrón en el átomo de hidrógeno para $n = 1$ y para $n = (\infty)$. De acuerdo con Bohr, ¿cuánta energía se requiere para mover un electrón completamente fuera del átomo (de $n = 1$ a $n = \infty$)? Escriba su respuesta en kJ/mol. **(c)** A la energía para el proceso $H + \text{energía} \rightarrow H^+ + e^-$ se le conoce como energía de ionización del hidrógeno. El valor de la energía de ionización del hidrógeno determinado experimentalmente es 1310 kJ/mol. ¿Cómo se compara esto con su cálculo?

6.36 Para cada uno de los siguientes transiciones electrónicas en el átomo de hidrógeno, calcule la energía, frecuencia y longitud de onda de la radiación asociada, y determine si la radiación se emite o se absorbe durante la transición: **(a)** de $n = 4$ a $n = 1$, **(b)** de $n = 5$ a $n = 2$, **(c)** de $n = 3$ a $n = 6$. ¿Alguna de estas transiciones absorbe o emite luz visible?

6.37 Todas las líneas de emisión visibles observadas por Balmer involucraban a $n_f = 2$. **(a)** Explique por qué sólo se observaron en la región visible del espectro electromagnético las líneas con $n_f = 2$. **(b)** Calcule las longitudes de onda de las tres primeras líneas en la serie de Balmer (aquellas para las que $n_i = 3$, 4 y 5) e identifique estas líneas en el espectro de emisión que aparece en la figura 6.13.

6.38 La serie de Lyman de las líneas de emisión del átomo de hidrógeno son aquellas en las cuales $n_f = 1$. **(a)** Determine la región del espectro electromagnético en la que se pueden observar las líneas de la serie de Lyman. **(b)** Calcule las longitudes de onda de las tres primeras líneas en la serie de Lyman (aquellas para las cuales $n_i = 2, 3$ y 4.

6.39 Una de las líneas de emisión del átomo de hidrógeno tiene una longitud de onda de 93.8 nm. **(a)** ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta emisión? **(b)** Determinó los valores inicial y final de n asociados con esta emisión.

6.40 El átomo de hidrógeno puede absorber luz con una longitud de onda de 2626 nm. **(a)** ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta absorción? **(b)** Determine los valores inicial y final de n asociados con esta absorción.

6.41 Utilice la relación de De Broglie para determinar las longitudes de onda de los siguientes objetos: **(a)** una persona de 85 kg que esquía a 50 km/h, **(b)** una bala de 10.0 g disparada a 250 m/s, **(c)** un átomo de litio que se mueve a 2.5 × 105 m/s, **(d)** una molécula de ozono (O_3) en la atmósfera superior que se mueve a 550 m/s.

6.42 Entre las partículas subatómicas elementales en física se encuentra el muón, el cual decae a los pocos nanosegundos después de su formación. El muón tiene una masa en reposo 206.8 veces la de un electrón. Calcule la longitud de onda de De Broglie asociada con un muón que viaja a una velocidad de 8.85×10^5 cm/s.

6.43 La difracción de un neutrón es una técnica importante para determinar la estructura de las moléculas. Calcule la velocidad necesaria de un neutrón para lograr una longitud de onda de 0.955 Å (consulte el valor de la masa de un neutrón en el interior de la portada del libro).

6.44 El microscopio electrónico se utiliza con mucha frecuencia para obtener imágenes altamente magnificadas de materiales biológicos y de otros tipos. Cuando un electrón se acelera a través de un campo de potencia especial, logra una velocidad de 9.38×10^6 m/s. ¿Cuál es la longitud de onda característica de este electrón?, ¿se puede comparar la longitud de onda con el tamaño de los átomos?

6.45 Mediante el uso del principio de incertidumbre de Heisenberg, calcule la incertidumbre de la posición de **(a)** un mosquito de 1.50 mg que se mueve a una velocidad de 1.40 m/s si la velocidad oscila en un intervalo de ±0.01 m/s; **(b)** un protón que se mueve a una velocidad de $(5.00 \pm 0.01) \times 10^4$ m/s (la masa de un protón aparece en la tabla de constantes fundamentales en el interior de la portada del libro).

6.46 Calcule la incertidumbre en la posición de **(a)** un electrón que se mueve a una velocidad de $(3.00 \pm 0.01) \times 10^5$ m/s, **(b)** un neutrón que se mueve a la misma velocidad (las masas de un electrón y un neutrón aparecen en la tabla de constantes fundamentales en el interior de la portada del libro). **(c)** ¿Cuáles son las implicaciones de estos cálculos para nuestro modelo del átomo?

Mecánica cuántica y orbitales atómicos

6.47 **(a)** ¿Por qué el modelo de Bohr para el átomo de hidrógeno no cumple el principio de incertidumbre? **(b)** ¿De qué manera la descripción del electrón utilizando una función de onda es consistente con la hipótesis de De Broglie? **(c)** ¿Qué significa el término *densidad de probabilidad*? Dada la función de onda, ¿cómo podemos encontrar la densidad de probabilidad de un punto determinado en el espacio?

6.48 **(a)** De acuerdo con el modelo de Borh, cuando un electrón está en el estado basal de un átomo de hidrógeno da vuelta alrededor del núcleo con un radio específico de 0.53 Å. En la descripción del átomo de hidrógeno según la mecánica cuántica, la distancia más probable del electrón al núcleo es de 0.53 Å. ¿Por qué son diferentes estos dos enunciados? **(b)** ¿Por qué es tan diferente utilizar la ecuación de onda de Schrödinger a la descripción que se obtiene de la física clásica para describir la ubicación de una partícula? **(c)** En la descripción un electrón según la mecánica cuántica, ¿cuál es el significado físico del cuadrado de la función de onda, ψ^2?

6.49 (a) Para $n = 4$, ¿cuáles son los valores posibles de l? (b) Para $l = 2$, ¿cuáles son los valores posibles de m_l? (c) Si m_l es igual a 2, ¿cuáles son los valores posibles de l?

6.50 ¿Cuántos valores posibles existen para l y m_l cuando (a) $n = 3$; (b) $n = 5$?

6.51 Escriba los valores numéricos de n y l que corresponden a cada una de las siguientes designaciones de orbitales: (a) $3p$, (b) $2s$, (c) $4f$, (d) $5d$.

6.52 Escriba el valor de n, l y m_l para (a) cada orbital en la subcapa $2p$, (b) cada orbital en la subcapa $5d$.

6.53 ¿Cuál de los siguientes casos representa una combinación imposible de n y l: (a) $1p$, (b) $4s$, (c) $5f$, (d) $2d$?

6.54 Para la tabla que aparece a continuación, escriba qué orbital corresponde al número cuántico. No se preocupe por los subíndices x, y, z. Si no están permitidos los números cuánticos, escriba "no permitido".

n	l	m_l	Orbital
2	1	−1	2p (ejemplo)
1	0	0	
3	−3	2	
3	2	−2	
2	0	−1	
0	0	0	
4	2	1	
5	3	0	

6.55 Dibuje la forma y orientación de los siguientes tipos de orbitales: (a) s, (b) p_z, (c) d_{xy}.

6.56 Dibuje la forma y orientación de los siguientes tipos de orbitales: (a) p_x, (b) d_{z^2}, (c) $d_{x^2-y^2}$.

6.57 (a) ¿Cuáles son las similitudes y diferencias entre lo orbitales $1s$ y $2s$ para el átomo de hidrógeno? (b) ¿En qué sentido el orbital $2p$ tiene carácter "direccional"? Compare las características "direccionales" de los orbitales p_x y $d_{x^2-y^2}$ (es decir, ¿en qué dirección o región del espacio se concentra la densidad electrónica?). (c) ¿Qué puede decir respecto a la distancia promedio desde el núcleo de un electrón en un orbital $2s$ al compararlo con el orbital $3s$? (d) Para el átomo de hidrógeno, haga una lista de los siguientes orbitales en orden creciente de energía (es decir, primero los más estables): $4f$, $6s$, $3d$, $1s$, $2p$.

6.58 (a) Con respecto a la figura 6.19, ¿cuál es la relación entre el número de nodos en un orbital s y el valor del número cuántico principal? (b) Identifique el número de nodos; es decir, identifique los lugares en donde la densidad electrónica es cero, en el orbital $2p_x$; en el orbital $3s$. (c) ¿Qué información se obtiene de las funciones radiales de probabilidad de la figura 6.19? (d) Para el átomo de hidrógeno haga una lista de los siguientes orbitales en orden ascendente de energía: $3s$, $2s$, $2p$, $5s$, $4d$.

Átomos polielectrónicos y configuraciones electrónicas

6.59 Para un valor dado del número cuántico principal, n, ¿cómo varía la energía de las subcapas s, p, d y f para (a) el hidrógeno, (b) un átomo polielectrónico?

6.60 (a) La distancia promedio desde el núcleo de un electrón en $3s$ en un átomo de cloro es más pequeña que aquella para un electrón en $3p$. Según este hecho, ¿cuál es el orbital con más energía? (b) ¿Se requerirá más o menos energía para remover un electrón en $3s$ en el átomo de cloro, en comparación con el electrón en $2p$? Explique su respuesta.

6.61 (a) ¿Qué evidencia experimental existe para comprobar que el electrón tiene un "espín"? (b) Dibuje un diagrama de niveles de energía que muestre la posiciones energéticas posibles de un orbital $1s$ y un orbital $2s$. Coloque dos electrones en el orbital $1s$. (c) Dibuje una flecha que muestre la excitación de un electrón desde el orbital $1s$ al orbital $2s$.

6.62 (a) Enuncie el principio de exclusión de Pauli en sus propias palabras. (b) El principio de exclusión de Pauli es, de manera importante, la clave para comprender la tabla periódica. Explique por qué.

6.63 ¿Cuál es el número máximo de electrones que pueden ocupar cada una de las siguientes subcapas: (a) $3p$, (b) $5d$, (c) $2s$, (d) $4f$?

6.64 ¿Cuál es el número máximo de electrones en un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos: (a) $n = 2$, $m_s = -\frac{1}{2}$, (b) $n = 5$, $l = 3$; (c) $n = 4$, $l = 3$, $m_l = -3$; (d) $n = 4$, $l = 1$, $m_l = 1$?

6.65 (a) ¿Qué son los "electrones de valencia"? (b) ¿Qué son los "electrones internos"? (c) ¿Qué representa cada cuadro en el diagrama de orbitales? (d) ¿Qué cantidad representa la dirección (hacia arriba o hacia abajo) de las medias flechas en el diagrama de orbitales?

6.66 Para cada elemento, cuente el número de electrones de valencia, electrones internos y electrones desapareados en el estado basal: (a) carbono, (b) fósforo, (c) neón.

6.67 Escriba las configuraciones electrónicas abreviadas para los siguientes átomos utilizando las abreviaturas apropiadas para gases nobles: (a) Cs, (b) Ni, (c) Se, (d) Cd, (e) U, (f) Pb.

6.68 Escriba las configuraciones electrónicas abreviadas para los siguientes átomos, e indique cuantos electrones desapareados contiene cada uno: (a) Ga, (b) Ca, (c) V, (d) I, (e) Y, (f) Pt, (g) Lu.

6.69 Los iones también tienen configuración electrónica (Sección 7.4). Los cationes contienen menos electrones de valencia, y los aniones tienen más electrones de valencia, respectivamente, que sus átomos neutros de los que se originan. Por ejemplo, el ion cloruro, Cl^-, tiene la siguiente configuración electrónica $1s^22s^22p^63s^23p^6$, para un total de 18 electrones, comparado con 17 para el cloro neutro, el elemento. El Na tiene la siguiente configuración electrónica $1s^22s^22p^63s^1$, pero el ion Na^+ tiene la siguiente configuración electrónica $1s^22s^22p^6$. Escriba las configuraciones electrónicas para (a) F^-, (b) I^-, (c) O^{2-}, (d) K^+, (e) Mg^{2+}, (f) Al^{3+}.

6.70 En los metales de transición (el bloque *d*), la configuración electrónica de los cationes es diferente a la que usted pudiera esperar. En lugar de perder primero los electrones *d* se pierden los electrones *s*. Por ejemplo, la configuración electrónica del hierro, Fe, es $[Ar]4s^23d^6$; pero la configuración electrónica del ion Fe^{2+} es $[Ar]3d^6$; los electrones 4*s* se eliminan para formar el catión. Escriba la configuración electrónica de **(a)** Zn^{2+}, **(b)** Pt^{2+}, **(c)** Cr^{3+}, **(d)** Ti^{4+}.

6.71 Identifique el elemento específico que corresponde a cada una de las siguientes configuraciones electrónicas: **(a)** $1s^22s^2$, **(b)** $1s^22s^22p^4$, **(c)** $[Ar]4s^13d^5$, **(d)** $[Kr]5s^24d^{10}5p^4$, **(e)** $1s^1$.

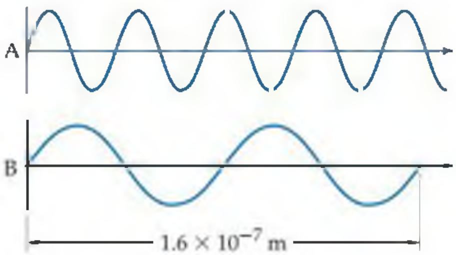
6.72 Identifique el grupo de elementos que corresponde a cada una de las siguientes configuraciones electrónicas generales:
(a) [gas noble] ns^2np^5
(b) [gas noble] $ns^2(n-1)d^2$
(c) [gas noble] $ns^2(n-1)d^{10}np^1$
(d) [gas noble] $ns^2(n-2)f^6$

6.73 ¿Qué está incorrecto en las siguientes configuraciones electrónicas de los átomos en sus estados basales? **(a)** $1s^22s^23s^1$, **(b)** $[Ne]2s^22p^3$, **(c)** $[Ne]3s^23d^5$.

6.74 Las siguientes configuraciones electrónicas representan estados excitados. Identifique el elemento, y escriba su configuración electrónica abreviada en su estado basal. **(a)** $1s^22s^2 3p^24p^1$, **(b)** $[Ar]3d^{10}4s^14p^45s^1$, **(c)** $[Kr]4d^65s^25p^1$.

EJERCICIOS ADICIONALES

6.75 Considere las dos ondas que aparecen a continuación, las cuales representan a dos radiaciones electromagnéticas:
(a) ¿Cuál es la longitud de onda de la onda A y de la onda B?
(b) ¿Cuál es la frecuencia de la onda A y de la onda B?
(c) Identifique las regiones del espectro electromagnético a las cuales pertenecen A y B.



6.76 Al quemarse, ciertos elementos emiten luz a una longitud de onda específica. A través de los años, los químicos utilizaron las longitudes de onda de dichas emisiones para determinar si algunos elementos específicos estaban o no presentes en una muestra. Algunas longitudes de onda características de algunos elementos son

Ag	328.1 nm	Fe	372.0 nm
Au	267.6 nm	K	404.7 nm
Ba	455.4 nm	Mg	285.2 nm
Ca	422.7 nm	Na	589.6 nm
Cu	324.8 nm	Ni	341.5 nm

(a) Determine qué elementos emiten radiación en la parte visible del espectro. **(b)** ¿Qué elemento emite los fotones con mayor energía?, ¿con menor energía? **(c)** Al arder, una muestra de una sustancia desconocida emite una luz con una frecuencia de $6.59 \times 10^{14}\ s^{-1}$. ¿Cuál de los elementos anteriores podría encontrarse en la muestra?

6.77 En junio de 2004, el módulo espacial Cassini-Huygens comenzó a orbitar Saturno y transmitir imágenes a la Tierra. La distancia más cercana entre Saturno y la Tierra es de 746 miles de millones. ¿Cuál es el tiempo mínimo que toma a las señales transmitidas viajar desde el módulo espacial hasta la Tierra?

6.78 Los rayos del sol que provocan el bronceado y las quemaduras solares se encuentran en la porción ultravioleta del espectro electromagnético. Estos rayos están clasificados por longitud de onda. La llamada radiación UV-A tiene longitudes de onda que van de 320 a 380 nm, mientras que la radiación UV-B tiene longitudes de onda que van de los 290 a 320 nm. **(a)** Calcule la frecuencia de la luz que tiene una longitud de onda de 320 nm. **(b)** Calcule la energía de una mol de 320 nm fotones. **(c)** Cuáles tienen mayor energía, los fotones de radiación UV-A o los fotones de radiación UV-B? **(d)** La radiación UV-B del sol es considerada una mayor causa en las quemaduras de sol en los humanos que la radiación UV-A. ¿Es consistente esta observación con su respuesta del inciso (c)?

6.79 El watt es la unidad de potencia derivada del SI, la medida de la energía por unidad de tiempo: 1 W = 1 J/s. Un láser semiconductor en un reproductor de CD tiene una longitud de onda de salida de 780 nm y un nivel de potencia de 0.10 mW. ¿Cuántos fotones inciden en la superficie del CD durante la reproducción de un CD de 69 minutos de duración?

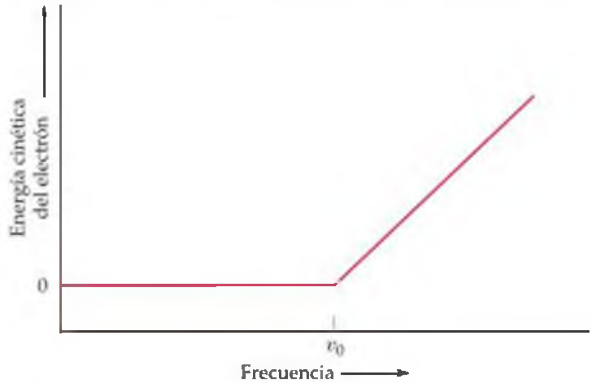
6.80 La rueda de colores (Figura 24.24) es una buena manera de relacionar qué colores de luz se absorben mediante una muestra y la apariencia visible de la muestra. Si todos los colores visibles se absorben mediante una muestra, la muestra aparece en negro. Si la muestra no absorbe colores, ésta aparece en blanco. Si la muestra absorbe el rojo, entonces lo que vemos es verde; tales *colores complementarios* están alrededor de la rueda uno junto al otro. Las zanahorias parecen naranjas debido a que contienen un compuesto llamado caroteno. De acuerdo con la rueda de colores, ¿cuál es el intervalo de longitudes de onda posible para la luz que absorbe el caroteno?

6.81 Una fotocelda, tal como la que aparece en la figura 6.8(b), es un dispositivo utilizado para medir la intensidad de la luz. En cierto experimento, cuando una luz con longitud de onda 630 nm se dirige hacia la fotocelda, los electrones se emiten a una velocidad de 2.6×10^{-12} Coulombs/s. Asuma que cada fotón que incide sobre la fotocelda emite un electrón. ¿Cuántos fotones por segundo inciden en la fotocelda?, ¿cuánta energía por segundo absorbe la fotocelda?

6.82 La sustancia sensible a la luz en la película fotográfica en blanco y negro es AgBr. Los fotones proporcionan la energía necesaria para transferir un electrón de Br^- a Ag^+ para producir Ag y Br elementales y por lo tanto oscurecen la película. **(a)** Si se requiere una energía mínima de 2.00×10^5 J/mol para este proceso, ¿cuál es la energía mínima necesaria para cada fotón? **(b)** Calcule la longitud de onda de la luz necesaria para proporcionar fotones de esta energía. **(c)** Explique por qué la película se puede manipular en un cuarto oscuro bajo una luz roja.

6.83 En un experimento para estudiar el efecto fotoeléctrico, una científica mide la energía cinética de los electrones emitidos como una función de la frecuencia de la radiación que incide sobre una superficie metálica. Ella obtiene la siguiente gráfica: el punto marcado como "ν_0" corresponde a la luz

con una longitud de onda de 680 nm. **(a)** ¿Cuál es el valor de ν_0 en s^{-1}? **(b)** ¿Cuál es el valor de la función de trabajo del metal en unidades de kJ/mol de los electrones emitidos? **(c)** ¿Qué sucede cuando el metal es irradiado con una luz con frecuencia menor que ν_0? **(d)** Observe que cuando la frecuencia de la luz es mayor a ν_0, la gráfica muestra una línea recta con una pendiente diferente de cero. ¿Por qué es este el caso? **(e)** ¿Podría determinar la pendiente del segmento de línea explicado en el inciso (d)? Explique su respuesta.



6.84 A la serie de líneas de emisión del átomo de hidrógeno para el cual $n_f = 3$ se le conoce como serie de Paschen. **(a)** Determine la región del espectro electromagnético en la cual se observan las líneas de esta serie. **(b)** Calcule las longitudes de onda de las primeras tres líneas en la serie de Paschen, aquellas con $n_i = 4, 5$ y 6.

6.85 Cuando examinamos el espectro de luz del Sol en alta resolución en un experimento similar al que aparece en la figura 6.11, las líneas oscuras son evidentes. A estas líneas se les conoce como líneas de Fraunhofer, en honor al científico que las estudió ampliamente en los primeros años del siglo XIX. Se han identificado alrededor de 25,000 líneas en el espectro solar, que van de 2950 a 10,000 Å. Las líneas de Fraunhofer son atribuidas a la absorción de ciertas longitudes de onda de la luz "blanca" del Sol mediante elementos gaseosos en la atmósfera solar. **(a)** Describa el proceso que provoca la absorción de longitudes de onda de luz específicas del espectro solar. **(b)** Si un científico deseara saber qué líneas de Fraunhofer pertenecen a un elemento dado, digamos, el neón, ¿qué experimentos podría llevar a cabo aquí en la Tierra para proporcionar información?

[6.86] El modelo de Bohr se puede utilizar para iones como los del hidrógeno que sólo tienen un electrón, tal como el He^+ y el Li^{2+}. **(a)** ¿Por qué el modelo de Bohr es aplicable a los iones de He^+ pero no a los átomos neutros de He. **(b)** Las energías en estado basal del H, He^+ y Li^{2+} aparecen tabuladas a continuación:

Átomo o ion	H	He^+	Li^{2+}
Energía en estado basal	-2.18×10^{-18} J	-8.72×10^{-18} J	-1.96×10^{-17} J

Revise estos números y proponga una relación entre la energía en estado basal de los sistemas como los del hidrógeno y la carga nuclear, Z. **(c)** Utilice la relación que obtuvo en el inciso (b) para predecir la energía en estado basal del ion C^{5+}.

6.87 Bajo condiciones apropiadas, el molibdeno emite rayos X con una longitud de onda característica de 0.711 Å. Estos rayos X se utilizan en experimentos de difracción para determinar las estructuras de las moléculas. **(a)** ¿Por qué son los rayos X, y no la luz visible, convenientes para determinar la estructura en el nivel atómico? **(b)** ¿Qué tan rápido tendría que moverse un electrón para que tenga la misma longitud de onda de estos rayos X?

[6.88] Un electrón se acelera a través de un potencial eléctrico hasta lograr una energía cinética de 18.6 keV. ¿Cuál es su longitud de onda característica? [*Sugerencia:* recuerde que la energía cinética de un objeto en movimiento es $E = \frac{1}{2}mv^2$, donde m es la masa del objeto y v es la velocidad del objeto].

6.89 En la serie de televisión *Viaje a las estrellas*, el rayo teletransportador es un dispositivo que se utiliza para "teletransportar" gente desde la nave *Enterprise* hacia otro lugar, como la superficie de un planeta. Los escritores del programa colocaron un "compensador de Heisenbrg" dentro del mecanismo del rayo teletransportador. Explique por qué dicho compensador sería necesario para evitar el principio de incertidumbre de Heisenberg.

6.90 ¿Cuál de los números cuánticos es el que domina: **(a)** la forma de un orbital, **(b)** la energía en un orbital, **(c)** las propiedades de espín del electrón, **(d)** la orientación espacial del orbital?

[6.91] Considere la explicación de las funciones de probabilidad radial en el recuadro "Un panorama detallado" de la sección 6.6. **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre la densidad de probabilidad como función de r y la función de probabilidad radial como función de r? **(b)** ¿Cuál es la importancia del término $4\pi r^2$ en las funciones de probabilidad radial para los orbitales s? **(c)** De acuerdo con las figuras 6.19 y 6.22 elabore los diagramas con la forma que cree que tendrían la densidad de probabilidad como función de r y la función de probabilidad radial para el orbital 4s del átomo de hidrógeno.

6.92 Los "números mágicos" de la tabla periódica son los números atómicos de los elementos con alta estabilidad (los gases nobles): 2, 10,18, 36, 54 y 86. En términos de los valores de los orbitales permitidos y de los números cuánticos de espín, explique por qué estos arreglos electrónicos corresponden a la estabilidad especial.

[6.93] En el caso de orbitales simétricos no esféricos, las representaciones del contorno (como en la figura 6.23 y 6.24) sugieren en dónde existen planos nodales (es decir, en dónde la densidad electrónica es igual a cero). Por ejemplo, el orbital p_x tiene un nodo cada vez que $x = 0$. Esta ecuación se satisface en todos los puntos en el plano y_z, de manera que a este plano se le llama plano nodal del orbital p_x. **(a)** Determine el plano nodal del orbital p_z. **(b)** ¿Cuáles son los dos planos nodales del orbital d_{xy}? **(c)** ¿Cuáles son los dos planos nodales del orbital $d_{x^2-y^2}$?

[6.94] Como se puede observar en la figura 6.26, el espín de un electrón genera un campo magnético, en donde los electrones espín hacia arriba y espín hacia abajo tienen campos magnéticos opuestos. En la ausencia de un campo magnético, los electrones espín hacia arriba y espín hacia abajo tienen la misma energía. **(a)** ¿Por qué piensa que el uso de un imán fue importante en el descubrimiento del espín del electrón (vea el recuadro "Un panorama detallado" de la sección 6.7). **(b)** Imagine que los dos espines de los electrones de la figura 6.26 se colocan entre los polos de un imán en forma de herradura, con el polo norte del imán en la parte superior de la figura. De acuerdo con lo que sabe acerca de los imanes, ¿cuál tendría la menor energía, el electrón de la derecha o el electrón de la izquierda? **(c)** Un fenómeno llamado *resonancia de espín electrónico* (ESR, por sus siglas en inglés) está íntimamente relacionado con la resonancia magnética nuclear. En la ESR, un compuesto con un electrón desapareado se coloca

en un campo magnético, el cual provoca que el electrón desapareado tenga dos estados de energía diferentes análogos a la figura 6.28. La ESR utiliza radiación mediante microondas para excitar al electrón desapareado de un estado al otro. De acuerdo con la lectura del recuadro "La química y la vida" de la sección 6.8, ¿para un experimento acerca de la ESR, será necesaria mayor o menor energía en lo fotones con respecto a un experimento de NMR?

[6.95] El recuadro "La química y la vida" de la sección 6.8 describe las técnicas llamadas NRM y MRI. **(a)** Por lo general, los instrumentos para obtener los datos de MRI se etiquetan con una frecuencia, como 600 MHz. ¿Por qué supone usted que esta etiqueta es relevante para el experimento? **(b)** ¿Cuál es el valor de ΔE en la figura 6.28 que correspondería a la absorción de un fotón de radiación con frecuencia de 450 MHz? En general, mientras más fuerte es el campo magnético, mayor es la información que obtenemos de una NMR o MRI. ¿Por qué supone que éste es el caso?

6.96 Suponga que el número cuántico de espín, m_s, pudiera tener *tres* valores permitidos, y no dos. ¿Cómo afectaría esto al número de elementos en la primeras cuatro filas de la tabla periódica?

6.97 Mediante el uso de una tabla periódica como guía, escriba la configuración electrónica abreviada para los siguientes átomos: **(a)** Se, **(b)** Rh, **(c)** Si, **(d)** Hg, **(e)** Hf.

6.98 Los científicos han especulado que el elemento 126 pudiera tener una estabilidad moderada, lo que le permitiría su síntesis y caracterización. Prediga cuál podría ser la configuración electrónica abreviada para este elemento.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

6.99 Los hornos de microondas utilizan la radiación de microondas para calentar los alimentos. La energía de las microondas la absorben las moléculas de agua de los alimentos, y después se transfiere a los demás componentes de los alimentos. **(a)** Suponga que la radiación por microondas tienen una longitud de onda de 11.2 cm. ¿Cuántos fotones son necesarios para calentar 200 mL de café de 23 a 60 °C? **(b)** Suponga que la potencia de las microondas es de 900 W (1 Watt = 1 Joule/s). ¿Por cuánto tiempo tendría que calentar el café para el inciso (a)?

6.100 La capa de ozono (O_3) estratosférica ayuda a protegernos de la dañina radiación ultravioleta. Esto lo hace al absorber la luz ultravioleta y al separarse en moléculas de O_2 y un átomo de oxígeno, un proceso llamado fotodisociación.

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$

Utilice los datos del apéndice C para calcular el cambio de entalpía para esta reacción. ¿Cuál es la longitud de onda máxima que puede tener un fotón si es para poseer energía suficiente para provocar una disociación?, ¿en qué región del espectro se encuentra esta longitud de onda?

6.101 El descubrimiento del hafnio, el elemento número 72, produjo un polémico episodio en la historia de la química. G. Urbain, un químico francés, declaró en 1911 haber aislado el elemento 72 a partir de una muestra de compuestos de tierras raras (elementos 58-71). Sin embargo, Niels Bohr creía que era más probable encontrar el hafnio mediante circonio, que a través de tierras raras. Mientras trabajaban en el laboratorio de Bohr en Copenhague, D. Coster y G. von Hevesy, demostraron en 1922 que el elemento 72 estaba presente en una muestra de circón de Noruega, una mena de circonio (el nombre hafnio proviene del nombre en latín de Copenhague, *hafnia*). **(a)** ¿Cómo utilizaría los argumentos de la configuración electrónica para justificar la predicción de Bohr? **(b)** El circonio, vecino del hafnio en el grupo 4B, se puede producir como un metal mediante la reducción del $ZrCl_4$ sólido con sodio metálico fundido. Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. ¿Será una reacción por oxidación-reducción? Si es así, ¿qué se reduce y qué se oxida? **(c)** El dióxido de circonio, ZrO_2, reacciona con gas cloro en presencia de carbono. Los productos de la reacción son $ZrCl_4$, y dos gases, CO_2 y CO, a una razón 1:2. Escriba la ecuación química balanceada para la reacción. Comience con una muestra de 55.4 g de ZrO_2, calcule la masa de $ZrCl_4$ que se forma, asuma que el ZrO_2 es el reactivo limitante, y asuma un rendimiento de 100%. **(d)** Utilizando sus configuraciones electrónicas, explique el hecho de que el Zr y el Hf forman cloruros MCl_4 y óxidos MO_2.

6.102 **(a)** Explique la formación de las siguientes series de óxidos en términos de las configuraciones electrónicas de los elementos y la explicación de los compuestos iónicos de la sección 2.7: K_2O, CaO, Sc_2O_3, TiO_2, V_2O_5, CrO_3. **(b)** Identifique el nombre de estos óxidos. **(c)** Considere los óxidos metálicos cuyas entalpías de formación (en kJ mol^{-1}) aparecen a continuación.

Óxido	$K_2O(s)$	$CaO(s)$	$TiO_2(s)$	$V_2O_5(s)$
ΔH_f	−363.2	−635.1	−938.7	−1550.6

Calcule los cambios de entalpía en la siguiente reacción general para cada caso:

$$M_nO_m(s) + H_2(g) \longrightarrow nM(s) + mH_2O(g)$$

Tendrá que escribir una ecuación balanceada para cada caso, y luego calcular $\Delta H°$. **(d)** Según los datos dados, estime un valor de $\Delta H_f°$ para $Sc_2O_3(s)$.

6.103 Los primeros 25 años del siglo XX fueron trascendentales para que los científicos cambiaran rápidamente la manera en cómo entendían la naturaleza de la materia. **(a)** ¿De qué forma los experimentos de Rutherford sobre la dispersión de partículas α con una laminilla de oro facilitaron el camino para la teoría del átomo de hidrógeno de Bohr? **(b)** ¿De qué manera la hipótesis de De Broglie, como se aplica en los electrones, es consistente con la conclusión de J. J. Thomson de que el electrón tiene masa? ¿En qué sentido es consistente con las propuestas anteriores al trabajo de Thomson, de que los rayos catódicos son un fenómeno ondulatorio?

[6.104] Los dos isótopos más comunes del uranio son ^{238}U y ^{238}U. **(a)** Compare el número de protones, el número de electrones, y el número de neutrones en átomos de estos dos isótopos. **(b)** Utilizando la tabla periódica que aparece en el interior de la portada del libro, escriba la configuración electrónica para el átomo de U. **(c)** Compare su respuesta al inciso (b) con la configuración electrónica dada en la figura 6.31. ¿Cómo puede explicar las diferencias entre estas dos configuraciones electrónicas? **(d)** El ^{238}U experimenta un decaimiento radiactivo a ^{234}Th. ¿Cuántos protones, electrones y neutrones gana o pierde el átomo de ^{238}U durante este proceso? **(e)** Revise la configuración electrónica del Th en la figura 6.31. ¿Le sorprende lo que encontró? Explique su respuesta.

6.105 Imagine que la luz solar cae sobre tres áreas de forma cuadrada. Una es de una material inerte de color negro. La segunda es una superficie de celda fotovoltáica, la cual convierte la energía radiante en electricidad. La tercera es una hoja de árbol verde. Dibuje diagramas que muestren la conversión de energía en cada caso, utilizando la figura 5.9 como modelo. ¿Cómo se relacionan estos tres ejemplos con el concepto de las fuentes de energía sostenibles?

CAPÍTULO 7

PROPIEDADES PERIÓDICAS DE LOS ELEMENTOS

LAS PINTURAS AL ÓLEO CONTIENEN PIGMENTOS, que por lo general son sales de color, suspendidas en un portador orgánico compuesto por una variedad de moléculas de hidrocarburos pesados. Esta pintura, del famoso impresionista francés Claude Monet (1840-1926), se titula *Woman with a Parasol*.

A CONTINUACIÓN...

7.1 Desarrollo de la tabla periódica
Comenzaremos con una breve historia sobre la tabla periódica.

7.2 Carga nuclear efectiva
Exploraremos las diversas propiedades de los átomos que dependen tanto de la atracción neta de los electrones externos hacia el núcleo, como de la distancia promedio entre dichos electrones y el núcleo. La carga positiva neta del núcleo que experimentan los electrones externos se conoce como *carga nuclear efectiva*.

7.3 Tamaños de los átomos y de los iones
Analizaremos los tamaños relativos (o radios) de los átomos y de los iones, los cuales siguen tendencias que se relacionan con su posición en la tabla periódica.

7.4 Energía de ionización
Estudiaremos la energía (conocida como energía de ionización) necesaria para separar uno o más electrones de un átomo. Las tendencias periódicas en la energía de ionización dependen de las variaciones en la carga nuclear efectiva y el radio atómico.

7.5 Afinidades electrónicas
Analizaremos las tendencias periódicas en la energía liberada cuando se añade un electrón a un átomo.

7.6 Metales, no metales y metaloides
Reconoceremos que las propiedades físicas y químicas de los metales y no metales son claramente distintas, lo que puede explicarse por las características fundamentales de los átomos que tratamos en las secciones anteriores de este capítulo, en particular, en la sección que analiza la energía de ionización. Los metaloides presentan propiedades intermedias entre los metales y los no metales.

7.7 Tendencias de grupo de los metales activos
Examinaremos algunas tendencias periódicas en la química de los metales activos (Grupos 1A y 2A).

7.8 Tendencias de grupo de no metales selectos
Estudiaremos algunas tendencias periódicas de la química del hidrógeno, así como la de los grupos 6A, 7A y 8A.

LA BELLEZA DE UNA PINTURA IMPRESIONISTA AL ÓLEO, como la obra maestra de Monet que mostramos aquí, comienza con la química. Las sales inorgánicas coloridas están suspendidas en varios medios orgánicos que contienen hidrocarburos y otras sustancias moleculares. De hecho, los grandes pintores tenían el talento de utilizar compuestos formados por elementos que abarcan casi toda la tabla periódica.

En la actualidad, la tabla periódica sigue siendo la herramienta más importante con la que cuentan los químicos para organizar y recordar hechos químicos. Como vimos en el capítulo 6, la naturaleza periódica de la tabla surge de la repetición de patrones en las configuraciones electrónicas de los elementos. Los elementos que se encuentran en la misma columna de la tabla tienen el mismo número de electrones en sus **orbitales de valencia**, es decir, en los orbitales ocupados donde se encuentran los electrones involucrados en un enlazante. Por ejemplo, O([He]$2s^22p^4$) y S([Ne]$3s^23p^4$) son miembros del grupo 6A. La similitud de la distribución electrónica en sus orbitales de valencia *s* y *p* da lugar a similitudes en las propiedades de estos dos elementos.

Sin embargo, cuando comparamos al O y al S, es evidente que también tienen diferencias, una primordial es que el oxígeno es un gas incoloro a temperatura ambiente,

▲ **Figura 7.1 Oxígeno y azufre.** Debido a que ambos elementos pertenecen al grupo 6A, el oxígeno y el azufre tienen muchas similitudes químicas. Sin embargo, también tienen muchas diferencias, incluyendo las formas que presentan a temperatura ambiente. El oxígeno consiste en moléculas O_2 que aparecen como un gas incoloro (el cual se muestra aquí encerrado en un recipiente de vidrio a la izquierda). En contraste, el azufre consiste en moléculas S_8 que forman un sólido amarillo.

mientras que el azufre es un sólido amarillo (Figura 7.1◄). Una de las diferencias más importantes entre los átomos de estos dos elementos son sus configuraciones electrónicas: los electrones externos del O se encuentran en la segunda capa, mientras que los del S se encuentran en la tercera capa. Veremos que las configuraciones electrónicas pueden utilizarse para explicar tanto las diferencias como las similitudes de las propiedades de los elementos.

En este capítulo analizamos cómo cambian algunas de las propiedades importantes de los elementos conforme nos movemos a lo largo (de izquierda a derecha) en una fila (periodo) o hacia abajo en una columna (grupo o familia) de la tabla periódica. En muchos casos las tendencias dentro de una fila o columna nos permiten predecir las propiedades físicas y químicas de los elementos.

7.1 DESARROLLO DE LA TABLA PERIÓDICA

El descubrimiento de los elementos químicos ha sido un proceso continuo desde la antigüedad (Figura 7.2▼). Ciertos elementos, como el oro, están presentes en la naturaleza en forma elemental, por lo que fueron descubiertos hace miles de años. En cambio, algunos elementos, como el tecnecio, son radiactivos e intrínsicamente inestables. Los conocemos sólo debido a la tecnología que se desarrolló durante el siglo XX.

La mayoría de los elementos, aunque son estables, forman compuestos con facilidad. Por consiguiente, no se encuentran en la naturaleza en su forma elemental. Por lo tanto, durante siglos los científicos no supieron de su existencia. A principios del siglo XIX, los avances en la química facilitaron el aislamiento de los elementos a partir de sus compuestos. Como resultado, el número de elementos conocidos se duplicó de 31, en 1800, hasta 63, en 1865.

A medida que aumentaba el número de elementos conocidos, los científicos comenzaron a investigar las posibilidades de clasificarlos de formas útiles. En 1869, Dmitri Mendeleev en Rusia, y Lothar Meyer en Alemania publicaron esquemas de clasificación casi idénticos. Ambos científicos observaron que las propiedades físicas y químicas similares se repiten periódicamente cuando los elementos se acomodan en orden del peso atómico creciente. Los científicos de esa época no tenían conocimiento sobre los números atómicos. Sin embargo, los pesos atómicos aumentan por lo regular cuando los números atómicos se incrementan, entonces, tanto Mendeleev como Meyer acomodaron de manera fortuita los elementos en una secuencia adecuada. Las tablas de los elementos propuestas por Mendeleev y Meyer fueron las precursoras de la tabla periódica moderna.

Aunque Mendeleev y Meyer llegaron básicamente a la misma conclusión con respecto a la periodicidad de las propiedades de los elementos, al primero se le dio el crédito por exponer sus ideas con más tenacidad y por fomentar muchos trabajos

▶ **Figura 7.2 Descubrimiento de los elementos.** La tabla periódica muestra las fechas en que se descubrieron los elementos.

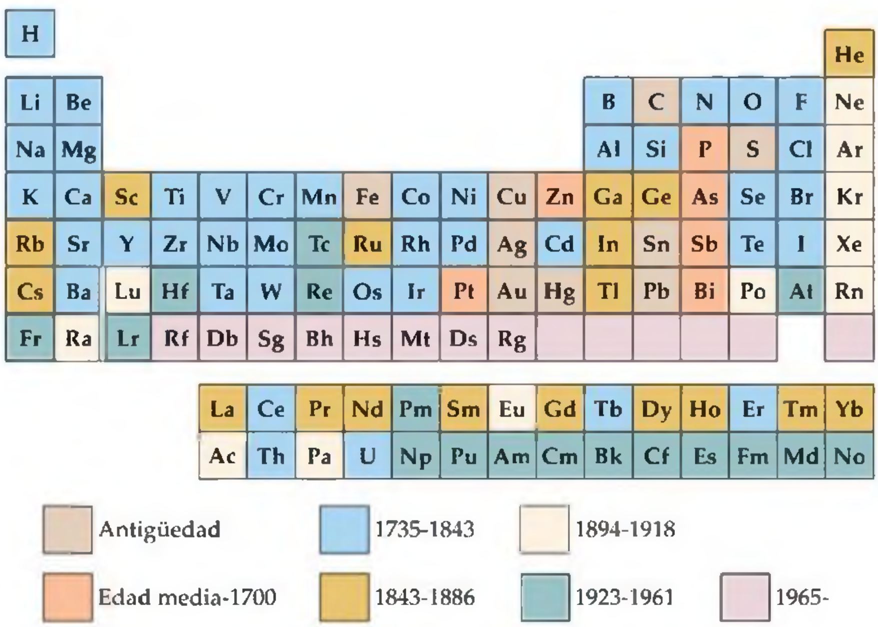


TABLA 7.1 ■ Comparación de las propiedades del eka-silicio predichas por Mendeleev con las propiedades observadas del germanio

Propiedad	Predicciones de Mendeleev para el eka-silicio (hechas en 1871)	Propiedades observadas del germanio (descubierto en 1886)
Peso atómico	72	72.59
Densidad (g/cm^3)	5.5	5.35
Calor específico (J/g-K)	0.305	0.309
Punto de fusión (°C)	Elevado	947
Color	Gris oscuro	Blanco grisáceo
Fórmula del óxido	XO_2	GeO_2
Densidad del óxido (g/cm^3)	4.7	4.70
Fórmula del cloruro	XCl_4	$GeCl_4$
Punto de ebullición del cloruro (°C)	Un poco debajo de 100	84

nuevos en química. Su insistencia en que los elementos con características similares se colocaran en la misma familia lo obligó a dejar varios espacios en blanco en su tabla. Por ejemplo, en ese tiempo no se sabía de la existencia del galio (Ga) ni del germanio (Ge), Mendeleev predijo audazmente su existencia y propiedades, y se refirió a ellos como *eka-aluminio* ("debajo" del aluminio) y *eka-silicio* ("debajo" del silicio), respectivamente, por los elementos debajo de los cuales aparecen en la tabla periódica. Cuando se descubrieron estos elementos, sus propiedades coincidieron bastante con las predichas por Mendeleev, como se muestra en la tabla 7.1▲.

En 1913, dos años después de que Rutherford propuso el modelo nuclear del átomo ∞ (Sección 2.2), un físico inglés llamado Henry Moseley (1887-1915) desarrolló el concepto de los números atómicos. Moseley determinó las frecuencias de los rayos X emitidos cuando los elementos diferentes eran bombardeados con electrones de alta energía. Descubrió que cada elemento produce rayos X de frecuencia única; además, encontró que la frecuencia se incrementa generalmente cuando la masa atómica aumenta. Ordenó las frecuencias de rayos X asignando un número entero único, llamado *número atómico*, a cada elemento. Moseley identificó correctamente el número atómico como el número de protones en el núcleo de un átomo. ∞ (Sección 2.3)

El concepto de número atómico aclaró algunos problemas de la tabla periódica de la época de Moseley, la cual se basaba en los pesos atómicos. Por ejemplo, el peso atómico del Ar (número atómico 18) es mayor que el del K (número atómico 19), a pesar de que las propiedades químicas y físicas del Ar son mucho más parecidas a las del Ne y Kr que a las del Na y Rb. Sin embargo, cuando los elementos se acomodan en orden de número atómico creciente, en lugar de peso atómico, el Ar y K aparecen en sus lugares correctos de la tabla. Los estudios de Moseley permitieron también identificar "huecos" en la tabla periódica, lo que dio lugar al descubrimiento de otros elementos.

PIÉNSELO UN POCO

Acomodar los elementos según sus pesos atómicos ocasiona un orden ligeramente distinto a cuando se acomodan por número atómico. ¿Por qué ocurre esto? ¿Podría mencionar un ejemplo diferente al que explicamos antes sobre el Ar y K, en donde el orden de los elementos sería diferente si los elementos se acomodaran en orden de peso atómico creciente?

7.2 CARGA NUCLEAR EFECTIVA

Debido a que los electrones tienen carga negativa, son atraídos hacia el núcleo, el cual tiene carga positiva. Muchas de las propiedades de los átomos dependen de sus configuraciones electrónicas y de qué tan fuerte sus electrones externos son

atraídos hacia el núcleo. La ley de Coulomb nos indica que la fuerza de la interacción entre dos cargas eléctricas depende de las magnitudes de las cargas y de la distancia entre ellas. (Sección 2.3) Por lo tanto, la fuerza de atracción entre un electrón y el núcleo depende de la magnitud de la carga nuclear neta que actúa sobre el electrón, y de la distancia promedio entre el núcleo y el electrón. La fuerza de atracción aumenta conforme la carga nuclear se incrementa, y disminuye conforme el electrón se aleja del núcleo.

En un átomo polielectrónico (con muchos electrones), cada electrón es atraído simultáneamente hacia el núcleo y es repelido por los demás electrones. En general, hay tantas repulsiones electrón-electrón que no podemos analizar la situación con exactitud. Sin embargo, podemos estimar la atracción neta de cada electrón hacia el núcleo considerando cómo interactúa con el entorno *promedio* creado por el núcleo y los demás electrones del átomo. Este método nos permite tratar de manera individual a cada electrón, como si se moviera en el campo eléctrico neto creado por el núcleo y la densidad electrónica de los demás electrones. Podemos visualizar este campo eléctrico neto como si proviniera de una sola carga positiva ubicada en el núcleo, llamada **carga nuclear efectiva**, Z_{ef}.

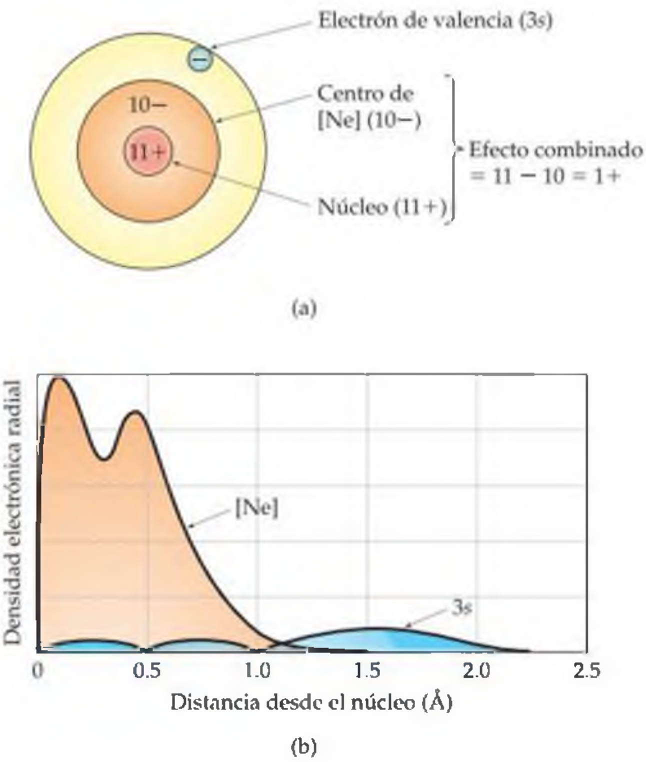
Es importante destacar que la carga nuclear efectiva que actúa sobre un electrón de un átomo es más pequeña que la carga nuclear *real*, debido a que la carga nuclear efectiva también es responsable de la repulsión de otros electrones en el átomo sobre el electrón; en otras palabras, $Z_{ef} < Z$. Consideremos cómo podemos darnos una idea de la magnitud de Z_{ef} para un electrón de un átomo.

Un electrón de valencia en un átomo es atraído hacia el núcleo del átomo y es repelido por los demás electrones del átomo. En particular, la densidad electrónica que resulta de los electrones internos (centrales) es muy efectiva para cancelar parcialmente la atracción del electrón de valencia hacia el núcleo. Decimos que los electrones internos parcialmente *protegen* o presentan un *efecto pantalla* a los electrones externos de la atracción del núcleo. Por lo tanto, podemos escribir una relación sencilla entre la carga nuclear efectiva, Z_{ef}, y el número de protones en el núcleo, Z:

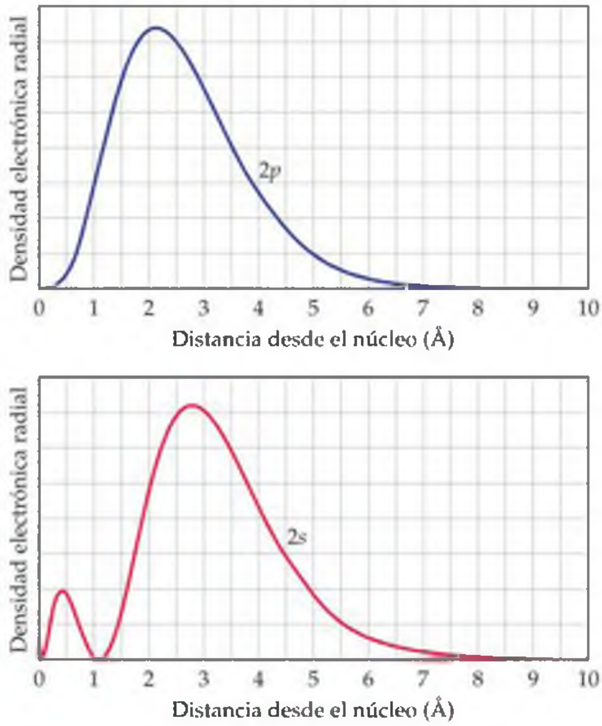
$$Z_{ef} = Z - S \quad [7.1]$$

El factor S es un número positivo llamado *constante de pantalla*. Éste representa la parte de la carga nuclear que es protegida por los otros electrones en el átomo para que no afecte al electrón de valencia. Como los electrones internos son más efectivos protegiendo del núcleo a un electrón de valencia, *el valor de S generalmente es un número cercano al número de electrones internos en un átomo.* Los electrones en la misma capa de valencia no se protegen entre sí de forma muy efectiva, pero sí afectan ligeramente el valor de S (vea "Un panorama detallado", Carga nuclear efectiva). Analicemos al átomo de Na para ver qué podríamos esperar de la magnitud de Z_{ef}. El sodio (número atómico 11) tiene una configuración electrónica abreviada de $[Ne]3s^1$. La carga nuclear del átomo es 11+, y el centro interno del Ne consiste en 10 electrones ($1s^2 2s^2 2p^6$). Entonces, de manera muy general esperaríamos que el electrón de valencia 3s del átomo de Na experimentara una carga nuclear efectiva de aproximadamente 11 − 10 = 1+, como aparece de forma simplificada en la figura 7.3(a) ◄. La situación es un poco más compleja, debido a las distribuciones electrónicas de los orbitales atómicos. (Sección 6.6) Recuerde que un electrón 3s tiene una pequeña probabilidad de encontrarse cerca del núcleo y dentro de los electrones internos, como se ve en la figura 7.3(b). Por lo tanto, existe la probabilidad de que un electrón 3s experimente una atracción mayor de lo que nuestro sencillo modelo sugiere, lo cual incrementará de algún modo el valor de Z_{ef}. De hecho, el valor de Z_{ef} obtenido de los cálculos detallados indica que la carga nuclear efectiva que actúa sobre el electrón 3s del Na es 2.5+.

▼ **Figura 7.3 Carga nuclear efectiva.** (a) La carga nuclear efectiva experimentada por el electrón de valencia del sodio depende en gran medida de la carga 11+ del núcleo y de la carga 10− del centro (electrones internos) de neón. Si el centro de neón fuera totalmente efectivo para proteger del núcleo al electrón de valencia, entonces el electrón de valencia experimentaría una carga nuclear efectiva de 1+. (b) El electrón 3s tiene cierta probabilidad de encontrarse en el centro de Ne. Debido a su "penetración", el centro no es completamente efectivo para proteger del núcleo al electrón 3s. Por lo tanto, la carga nuclear efectiva que experimenta el electrón 3s es, de cierto modo, mayor que 1+.



El concepto de carga nuclear efectiva también explica un efecto importante que vimos en la sección 6.7, es decir, que para un átomo polielectrónico, las energías de los orbitales con el mismo valor de n aumentan cuando el valor de l aumenta. Por ejemplo, considere un átomo de carbono, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^2$. La energía del orbital $2p$ ($l = 1$) es un poco más elevada que la del orbital $2s$ ($l = 1$), aun cuando ambos orbitales se encuentran en la capa $n = 2$ (Figura 6.25). La razón por la que estos orbitales tienen energía diferente en un átomo polielectrónico se debe a las funciones de probabilidad de los orbitales, como muestra la figura 7.4 ▸. Observe que la función de probabilidad $2s$ tiene un pequeño pico bastante cerca del núcleo, mientras que la función $2p$ no lo tiene. Como resultado, un electrón en el orbital $2s$ es protegido con menos efectividad por los orbitales internos que un electrón en el orbital $2p$. En otras palabras, un electrón en el orbital $2s$ experimenta una carga nuclear efectiva mayor que uno en el orbital $2p$. Una atracción mayor entre el electrón $2s$ y el núcleo da lugar a una energía más baja para el orbital $2s$ que para el orbital $2p$. El mismo razonamiento explica la tendencia general de las energías de los orbitales ($ns < np < nd$) en los átomos polielectrónicos.



▲ Figura 7.4 **Funciones radiales $2s$ y $2p$.** La función radial de probabilidad para el orbital $2s$ del átomo de hidrógeno (curva roja) muestra una "protuberancia" de probabilidad cerca del núcleo, mientras que la que corresponde al orbital $2p$ (curva azul) no la presenta. Como resultado, un electrón en el orbital $2s$ de un átomo polielectrónico "ve" más de la carga nuclear que un electrón en el orbital $2p$. Por lo tanto, la carga nuclear efectiva que experimenta el electrón $2s$ es mayor que la que experimenta el electrón $2p$.

Por último, analicemos las tendencias de Z_{ef} en los electrones de valencia conforme nos movemos de un elemento a otro en la tabla periódica. *La carga nuclear efectiva aumenta cuando nos movemos a través de cualquier fila (periodo) de la tabla.* Aunque el número de electrones internos permanece igual cuando nos movemos a través de la fila, la carga nuclear real aumenta. Los electrones de valencia añadidos para contrarrestar la carga nuclear en aumento se protegen entre sí de forma muy poco efectiva. Por lo tanto, la carga nuclear efectiva, Z_{ef}, aumenta de manera constante. Por ejemplo, los electrones internos $1s^2$ del litio ($1s^2 2s^1$) protegen del núcleo 3+ al electrón de valencia $2s$ de forma muy eficiente. Como consecuencia, el electrón externo experimenta una carga nuclear efectiva de aproximadamente $3 - 2 = 1+$. En el caso del berilio ($1s^2 2s^2$), la carga nuclear efectiva que experimenta cada electrón de valencia $2s$ es más grande; en este caso, los electrones internos $1s$ lo están protegiendo de un núcleo 4+, y cada electrón $2s$ sólo protege parcialmente al otro. Como consecuencia, la carga nuclear efectiva que experimenta cada uno de los electrones $2s$ es de alrededor de $4 - 2 = 2+$.

Si descendemos en un grupo (columna) la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones de valencia cambia en menor medida que como lo hace a través de un periodo (fila). Por ejemplo, esperaríamos que la carga nuclear efectiva en los electrones externos del litio y el sodio fuera aproximadamente la misma, de alrededor de $3 - 2 = 1+$ para el litio, y $11 - 10 = 1+$ para el sodio. Sin embargo, la carga nuclear efectiva aumenta ligeramente cuando descendemos una familia, ya que los electrones internos que ocupan más capas son menos capaces de proteger a los electrones externos de la carga nuclear. En el caso de los metales alcalinos, el valor de Z_{ef} aumenta de 1.3+ para el litio, a 2.5+ para el sodio y a 3.5+ para el potasio. No obstante, el aumento en la carga nuclear efectiva que ocurre cuando nos movemos hacia abajo en los grupos es más pequeño que el cambio que ocurre cuando nos movemos horizontalmente de un lado hacia otro en los periodos de la tabla periódica.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál esperaría que experimentara una mayor carga nuclear efectiva, un electrón $2p$ de un átomo de Ne, o un electrón $3s$ de un átomo de Na?

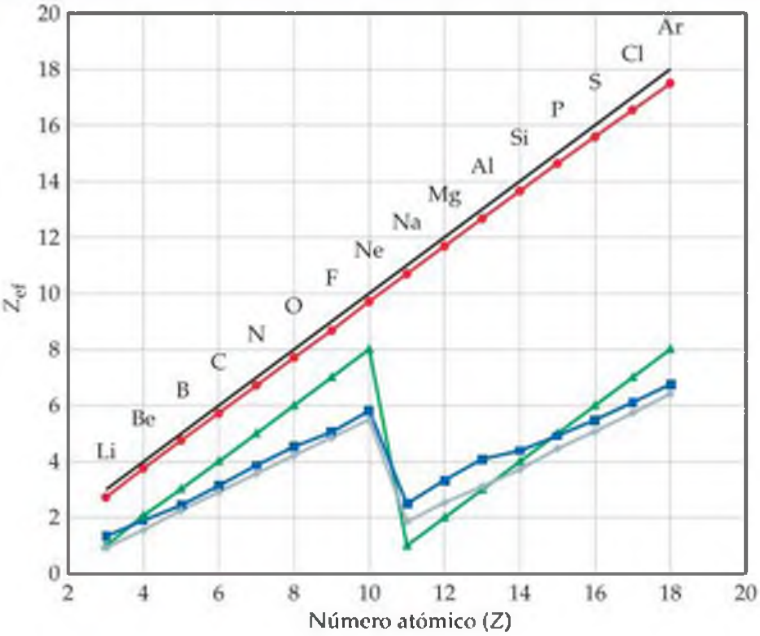
7.3 TAMAÑOS DE LOS ÁTOMOS Y DE LOS IONES

El tamaño es una de las propiedades importantes de un átomo o un ion. Con frecuencia visualizamos a los átomos y a los iones como objetos duros y esféricos. Sin embargo, de acuerdo con el modelo de la mecánica cuántica, los átomos y iones no tienen límites claramente definidos en donde la distribución electrónica sea

Un panorama detallado CARGA NUCLEAR EFECTIVA

Para tener una mejor idea sobre cómo varía la carga nuclear efectiva cuando la carga del núcleo y el número de electrones aumentan, considere la figura 7.5 ▶. Esta figura muestra la variación de Z_{ef} en los elementos del segundo (Li − Ne) y tercer (Na − Ar) periodos. La carga nuclear efectiva está graficada para los electrones que se encuentran en la subcapa 1*s* (en rojo), y para los electrones de valencia más externos (en azul). Estos valores son considerados la estimación más exacta de Z_{ef}. Aunque los detalles de cómo se calcularon no los consideramos en nuestra explicación, las tendencias son ilustrativas. La carga nuclear efectiva, como la experimentan los electrones de la subcapa 1*s* da un seguimiento muy de cerca al aumento de la carga en el núcleo, Z, (en negro) debido a que los demás electrones protegen poco a estos electrones más internos de la carga del núcleo.

Compare los valores de Z_{ef} experimentados por el electrón central interno (en rojo), con aquellos experimentados por los electrones más externos (en azul). Los valores de Z_{ef}, como los experimentan los electrones más externos, son más pequeños, debido al efecto pantalla de los electrones internos. Además, la carga nuclear efectiva que experimentan los electrones más externos no aumenta de una forma abrupta cuando el número atómico aumenta, ya que los electrones de valencia hacen una pequeña, aunque no despreciable contribución, a la constante de pantalla, *S*. Sin embargo, la característica más notable asociada con la Z_{ef} de los electrones más externos es el descenso pronunciado entre el último elemento del segundo periodo (Ne) y el primer elemento del tercer periodo (Na). Este descenso refleja el hecho de que los electrones internos son mucho más efectivos en proteger la carga del núcleo, que los electrones de valencia.



▲ **Figura 7.5 Variaciones en la carga nuclear efectiva.** Esta figura muestra la variación en la carga nuclear efectiva, Z_{ef}, como la experimentan los electrones más internos, aquellos que se encuentran en la subcapa 1s (círculos rojos), los cuales dan un seguimiento muy de cerca al aumento de la carga nuclear, *Z* (línea negra). La Z_{ef} que experimentan los electrones de valencia más externos (cuadros azules) no sólo es mucho más pequeña que *Z*, sino que no se desarrolla linealmente cuando el número atómico aumenta. También es posible estimar la Z_{ef} utilizando ciertas reglas. Los valores que aparecen como triángulos verdes se obtuvieron al suponer que los electrones internos son completamente efectivos para presentar el efecto pantalla, y que los electrones de valencia no protejan en lo absoluto la carga nuclear. Los valores que aparecen como rombos grises fueron estimados mediante las reglas de Slater.

La carga nuclear efectiva es una herramienta que se utiliza para comprender muchas cantidades físicas mensurables, como la energía de ionización, el radio atómico y la afinidad electrónica. Por lo tanto, es conveniente contar con un método sencillo para estimar la Z_{ef} sin recurrir a cálculos sofisticados o a la memorización. La carga del núcleo, Z, se conoce con exactitud, por lo que el reto consiste en estimar con exactitud el valor de la constante de pantalla, *S*. El método descrito en el libro fue estimar la constante *S* suponiendo que los electrones internos contribuyen con un valor de 1.00 a la constante de pantalla, y que los electrones externos no contribuyen con *S*. Un método más preciso es utilizar un conjunto de reglas empíricas desarrollado por John Slater. Si nos limitamos a los elementos que no tienen electrones en las subcapas *d* o *f* (las reglas se vuelven de alguna manera más complicadas para tales elementos), las reglas de Slater son fáciles de aplicar. Los electrones con valores más grandes de *n*, el número cuántico principal, que el electrón de interés contribuyen con 0 al valor de la constante de pantalla, *S*. Los electrones con el mismo valor de *n*, que el electrón de interés contribuyen con 0.35 al valor de *S*. Los electrones con un número cuántico principal menor en uno que el electrón de interés contribuyen con 0.85 al valor de *S*, mientras que aquellos con valores más pequeños de *n* contribuyen con 1.00 al valor de *S*. Tanto los valores de Z_{ef} estimados por medio del método sencillo descrito en el libro (en verde), como los estimados por medio de las reglas de Slater (en gris), aparecen graficados en la figura 7.5. A pesar de que ninguno de estos métodos reproduce con exactitud los valores de Z_{ef} que se obtienen con cálculos más sofisticados, vemos que ambos consideran de forma efectiva la variación periódica en Z_{ef}. Aunque el método de Slater es más exacto, el método descrito en el libro funciona razonablemente bien para estimar la carga nuclear efectiva, a pesar de su sencillez. Para nuestros propósitos, podemos asumir que la constante de pantalla, *S*, de la ecuación 7.1 es casi igual al número de electrones internos.

Ejercicios relacionados: ***7.13, 7.14, 7.33, 7.34, 7.85, 7.87.***

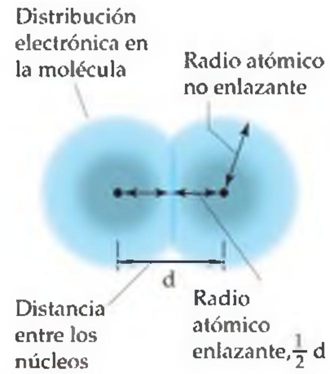
cero. ∞ (Sección 6.5) No obstante, podemos definir el tamaño atómico de varias formas basándonos en las distancias entre los átomos en diversas situaciones.

Imagine un conjunto de átomos de argón en fase gaseosa. Cuando dos átomos colisionan (chocan) entre sí en el transcurso de sus movimientos, rebotan; de cierta manera como las bolas de billar. Este movimiento ocurre debido a que las nubes

electrónicas de los átomos que colisionan no pueden penetrarse demasiado. Las distancias más cercanas que separan a los núcleos durante tales colisiones determinan los radios *aparentes* de los átomos de argón. Podríamos llamar a este radio el *radio atómico no enlazante* de un átomo.

Cuando dos átomos se unen químicamente entre sí, como en el caso de la molécula de Cl_2, existe una interacción atractiva entre los dos átomos que da lugar a un enlazante químico. En el capítulo 8 explicaremos la naturaleza de tal enlazante. Por ahora, lo único que debemos observar es que esta interacción atractiva hace que los dos átomos se acerquen más de lo que estarían en una colisión no enlazante. Podemos definir un radio atómico de acuerdo con las distancias que separan a los núcleos de los átomos cuando están químicamente unidos entre sí. Esta distancia, conocida como **radio atómico enlazante**, es más corta que el radio atómico no enlazante, como muestra la figura 7.6 ▸. Cuando hablemos del tamaño de un átomo nos referiremos al radio atómico enlazante, a menos que indiquemos lo contrario.

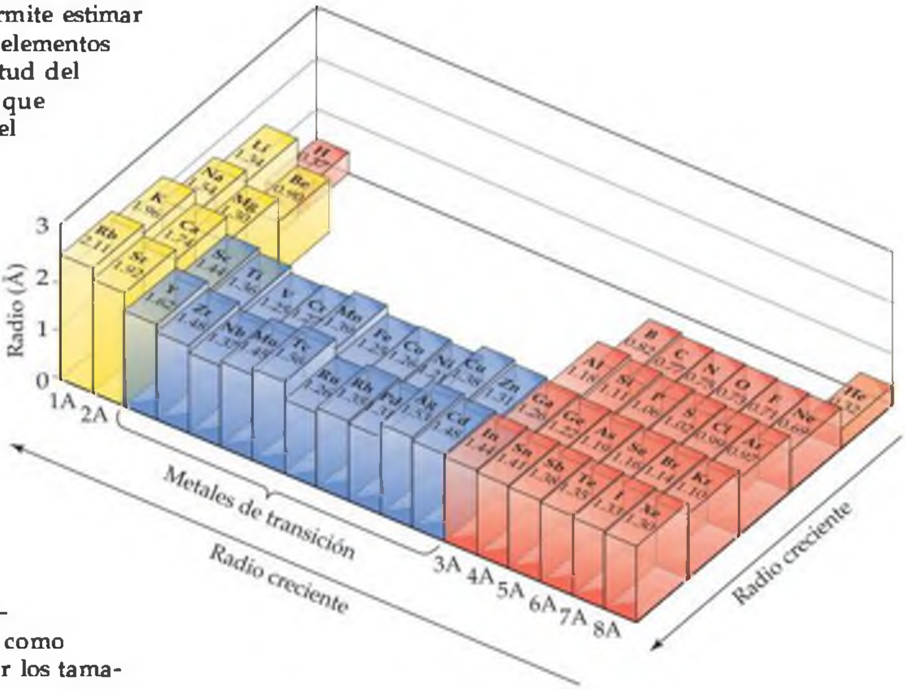
Los científicos han desarrollado una variedad de técnicas experimentales para medir las distancias que separan los núcleos de una molécula. De acuerdo con las observaciones realizadas a estas distancias en muchas moléculas, es posible asignar a cada elemento un radio atómico enlazante. Por ejemplo, en el caso de la molécula de I_2, se observó que la distancia que separa a los núcleos de yodo es de 2.66 Å.* De acuerdo con esto, podemos definir el radio atómico enlazante del yodo como la mitad de la distancia del enlace, es decir, 1.33 Å. De forma similar, la distancia que separa a dos núcleos adyacentes de carbono en un diamante, el cual forma una red sólida tridimensional, es de 1.54 Å; entonces, al radio atómico enlazante del carbono se le asigna un valor de 0.77 Å. Los radios de otros elementos pueden definirse de la misma forma (Figura 7.7 ▸). En el caso del helio y el neón, los radios enlazantes deben estimarse, ya que no hay compuestos conocidos de estos elementos.



▲ **Figura 7.6 Diferencia entre los radios atómicos enlazantes y no enlazantes.** El radio atómico no enlazante es el radio efectivo de un átomo cuando no está involucrado en la unión con otro átomo. Los valores de los radios atómicos enlazantes se obtienen a partir de mediciones de distancias interatómicas de los compuestos químicos.

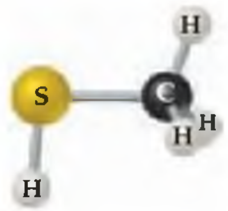
Conocer los radios atómicos nos permite estimar las longitudes de enlace entre diferentes elementos de una molécula. Por ejemplo, la longitud del enlace Cl—Cl en el Cl_2 es 1.99 Å, por lo que se le asigna un radio de 0.99 Å al Cl. En el caso del compuesto CCl_4, la longitud medida del enlace C—Cl es 1.77 Å, una muy cercana a la suma (0.77 + 0.99 Å) de los radios atómicos del C y Cl.

Si consideramos el radio de un átomo como la mitad de la distancia entre los núcleos de los átomos que se encuentran unidos por un enlace, podría preguntarse por qué las esferas que representan a los átomos parecen sobreponerse (o traslaparse) en algunos dibujos, como los que aparecen en las figuras 1.1 y 2.20. Estas representaciones de moléculas se conocen como modelos compactos, y utilizan radios atómicos no enlazantes (también conocidos como radios de *van der Waals*) para representar los tamaños de diferentes elementos. Incluso en estas representaciones la distancia entre los centros de dos átomos adyacentes de una molécula se determina a partir de los radios atómicos enlazantes (también conocidos como *radios covalentes*).



▲ **Figura 7.7 Tendencias de los radios atómicos.** Los radios atómicos enlazantes para los primeros 54 elementos de la tabla periódica. La altura de la barra de cada elemento es proporcional a su radio, lo que nos muestra un "mapa en relieve" de los radios.

Recuerde: el angstrom (1 Å = 10^{-10} m) es una unidad métrica conveniente para mediciones de longitud atómicas. El angstrom no es una unidad SI. La unidad SI más comúnmente utilizada para tales mediciones es el picómetro (1 pm = 10^{-12} m; 1 Å = 100 pm).



EJERCICIO RESUELTO 7.1 | Longitudes de enlace en una molécula

El gas natural utilizado para la calefacción y para cocinar, es inodoro. Como una fuga de gas natural representa un peligro de explosión o de asfixia, se le agregan varias sustancias malolientes para permitir la detección de una fuga. Una de estas sustancias es el metil mercaptano, CH_3SH, cuya estructura aparece al margen. Utilice la figura 7.7 para predecir las longitudes de los enlaces C—S, C—H y S—H, en esta molécula.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Contamos con tres enlaces y la lista de radios atómicos enlazantes. Supondremos que cada longitud de enlace es la suma de los radios de los dos átomos involucrados.

Resolución: Utilizando los radios del C, S y H, de la figura 7.7, predecimos que

$$\text{longitud de enlace C—S} = \text{radio de C} + \text{radio de S}$$
$$= 0.77\ \text{Å} + 1.02\ \text{Å} = 1.79\ \text{Å}$$
$$\text{longitud de enlace C—H} = 0.77\ \text{Å} + 0.37\ \text{Å} = 1.14\ \text{Å}$$
$$\text{longitud de enlace S—H} = 1.02\ \text{Å} + 0.37\ \text{Å} = 1.39\ \text{Å}$$

Comprobación: Las longitudes de enlace determinadas experimentalmente en el caso del metil mercaptano (tomadas de la literatura química) son C—S = 1.82 Å, C—H = 1.10 Å y S—H = 1.33 Å (en general, las longitudes de los enlaces que involucran al hidrógeno muestran desviaciones más grandes de los valores predichos por la suma de los radios atómicos, que aquellos enlaces que involucran átomos más grandes).

Comentario: Observe que las longitudes de enlace estimadas mediante radios atómicos enlazantes son aproximadas, aunque no coincidencias exactas, de las longitudes de enlace experimentales. Los radios atómicos deben utilizarse con cuidado al estimar longitudes de enlace. En el capítulo 8 analizaremos algunas longitudes promedio de tipos comunes de enlaces.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando la figura 7.7, prediga cuál será mayor, la longitud de enlace P—Br en el PBr_3, o la longitud de enlace As—Cl en el $AsCl_3$.
Respuesta: P—Br.

Tendencias periódicas de los radios atómicos

Si analizamos el "mapa en relieve" de los radios atómicos que muestra la figura 7.7, observamos dos tendencias interesantes en los datos:

1. Dentro de cada grupo (columna), el radio atómico tiende a aumentar de arriba hacia abajo. Esta tendencia resulta básicamente del aumento del número cuántico principal (n) de los electrones externos. Cuando descendemos en un grupo, los electrones externos tienen una probabilidad mayor de estar alejados del núcleo, lo que ocasiona que el átomo aumente su tamaño.
2. Dentro de cada fila (periodo), el radio atómico tiende a disminuir de izquierda a derecha. El factor de principal influencia en esta tendencia es el aumento en la carga nuclear efectiva (Z_{ef}) cuando nos movemos a lo largo de un periodo. El aumento de la carga nuclear efectiva atrae de manera constante hacia el núcleo a los electrones de valencia, lo que ocasiona que el radio atómico disminuya.

PIÉNSELO UN POCO

En la sección 7.2 dijimos que la carga nuclear efectiva generalmente aumenta cuando se desciende por un grupo de la tabla periódica, mientras que en el capítulo 6 vimos que el "tamaño" de un orbital aumenta cuando el número cuántico aumenta. Con respecto al radio atómico, ¿estas tendencias coinciden o se contraponen? ¿Cuál efecto es mayor?

EJERCICIO RESUELTO 7.2 | **Radios atómicos**

Consulte la tabla periódica y acomode (cuando sea posible) los siguientes átomos en orden de tamaño creciente: $_{15}P$, $_{16}S$, $_{33}As$, $_{34}Se$ (se le proporcionan los números atómicos de los elementos que tiene que acomodar para que los pueda localizar rápidamente en la tabla periódica).

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Contamos con los símbolos químicos de cuatro elementos. Utilizamos sus posiciones relativas en la tabla periódica y las dos tendencias periódicas que acabamos de describir para predecir el orden relativo de sus radios atómicos.

Resolución: Observe que el P y el S se encuentran en el mismo periodo de la tabla periódica, con el S a la derecha del P. Por lo tanto, esperamos que el radio de S sea menor que el del P (los radios disminuyen cuando nos movemos de izquierda a derecha). De forma similar, esperamos que el radio del Se sea menor que el del As. También notamos que el As se encuentra exactamente debajo del P y el Se debajo del S. Entonces, esperamos que el radio del As sea mayor que el de P, y que el radio del Se sea mayor que el del S. De acuerdo con estas observaciones, predecimos que S < P, P < As, S < Se y Se < As. Por lo tanto, concluimos que el S es el de menor radio de los cuatro elementos, y que el As es el de mayor radio.

Si sólo utilizamos las dos tendencias descritas arriba, no podemos determinar si el P o el Se tiene mayor radio. Para ir del P al Se en la tabla periódica, debemos movernos hacia abajo (el radio tiende a aumentar) y hacia la derecha (el radio tiende a disminuir). En la figura 7.7 vemos que el radio del Se (1.16 Å) es mayor que el del P (1.06 Å). Si revisa con cuidado la figura, descubrirá que para los elementos de los bloques *s* y *p* el aumento del radio que desciende una columna tiende a ser el efecto más importante. Sin embargo, hay excepciones.

Comprobación: A partir de la figura 7.7, tenemos que S (1.02 Å) < P (1.06 Å) < Se (1.16 Å) < As (1.19 Å).

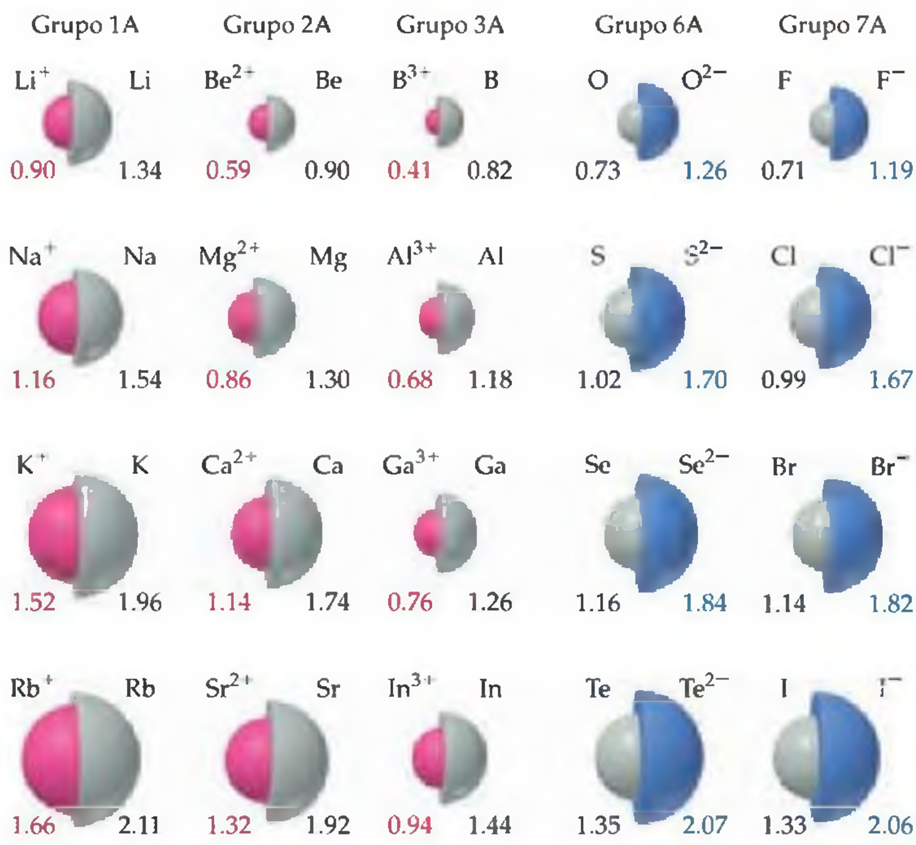
Comentario: Observe que las tendencias que acabamos de explicar aplican a los elementos de los bloques *s* y *p*. En la figura 7.7 verá que los elementos de transición no muestran un decremento regular cuando nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Acomode los siguientes átomos en orden de radio atómico creciente: $_{11}Na$, $_{4}Be$, $_{12}Mg$.
Respuesta: Be < Mg < Na.

Tendencias periódicas de los radios iónicos

Así como los radios atómicos enlazantes pueden determinarse a partir de las distancias interatómicas en los elementos, los radios iónicos pueden determinarse a partir de las distancias interatómicas en los compuestos iónicos. Como el tamaño de un átomo, el tamaño de un ion depende de su carga nuclear, el número de electrones que posee, y los orbitales en donde se encuentran los electrones de valencia. La formación de un catión desocupa los orbitales ocupados más extendidos en el espacio de un átomo, y disminuye el número de repulsiones electrón-electrón. Por lo tanto, *los cationes son más pequeños que sus átomos de los que se originan*, como muestra la figura 7.8 ▶. Lo contrario ocurre con los



▶ **Figura 7.8 Tamaño de cationes y aniones.** Comparaciones de los radios, en Å, de átomos neutros y de iones de varios grupos de elementos representativos. Los átomos neutros aparecen en gris, los cationes en rojo y los aniones en azul.

aniones. Cuando se añaden electrones a un átomo para formar un anión, el aumento en las repulsiones electrón-electrón ocasiona que los electrones se extiendan más en el espacio. Por lo tanto, *los aniones son más grandes que sus átomos de los que se originan.*

En el caso de los iones que tienen la misma carga, el tamaño aumenta cuando descendemos en un grupo en la tabla periódica. Esta tendencia también se aprecia en la figura 7.8. Cuando aumenta el número cuántico principal del orbital ocupado más externo de un ion, aumenta el radio del ion.

EJERCICIO RESUELTO 7.3 | **Radios atómicos y iónicos**

Acomode estos átomos y iones en orden de tamaño decreciente: Mg^{2+}, Ca^{2+} y Ca.

SOLUCIÓN

Los cationes son más pequeños que sus átomos de los que se originan, por lo que el ion Ca^{2+} es más pequeño que el átomo de Ca. Debido a que el Ca está debajo del Mg en el grupo 2A de la tabla periódica, el Ca^{2+} es más grande que el Mg^{2+}. En consecuencia, $Ca > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes átomos y iones es el más grande: S^{2-}, S, O^{2-}?

Respuesta: S^{2-}.

Una **serie isoelectrónica** es un grupo de iones que tienen el mismo número de electrones. Por ejemplo, cada ion de la serie isoelectrónica O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, tiene 10 electrones. En toda serie isoelectrónica podemos listar a los miembros en orden de número atómico creciente; por lo tanto, la carga nuclear aumenta cuando nos movemos a través de la serie. (Recuerde que la carga del núcleo de un átomo o ion monoatómico está dada por el número atómico del elemento). Como el número de electrones permanece constante, el radio del ion disminuye cuando la carga nuclear aumenta, debido a que los electrones son atraídos de manera más fuerte hacia el núcleo:

— Aumento de la carga nuclear ⟶

O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
1.26 Å	1.19 Å	1.16 Å	0.86 Å	0.68 Å

— Disminución del radio iónico ⟶

Observe las posiciones y los números atómicos de estos elementos en la tabla periódica. Los aniones no metálicos preceden al gas noble Ne en la tabla. Los cationes metálicos están después del Ne. El oxígeno, el ion más grande de esta serie isoelectrónica, tiene el número atómico más bajo, 8. El aluminio, el más pequeño de estos iones, tiene el número atómico más grande, 13.

EJERCICIO RESUELTO 7.4 | **Radios iónicos en una serie isoelectrónica**

Ordene los iones K^+, Cl^-, Ca^{2+} y S^{2-} en orden de tamaño decreciente.

SOLUCIÓN

Primero, observamos que ésta es una serie isoelectrónica de iones, en la que todos los iones tienen 18 electrones. En una serie como ésta, el tamaño disminuye cuando la carga nuclear (número atómico) del ion aumenta. Los números atómicos de los iones son S (16), Cl (17), K (19) y Ca (20). Por lo tanto, los iones disminuyen en tamaño en el orden $S^{2-} > Cl^- > K^+ > Ca^{2+}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál de los siguientes iones es el más grande, Rb^+, Sr^{2+} o Y^{3+}?

Respuesta: Rb^+.

7.4 ENERGÍA DE IONIZACIÓN

La facilidad con la que los electrones pueden separarse de un átomo o ion tiene un efecto importante en el comportamiento químico. La **energía de ionización** de un átomo o ion es la energía mínima requerida para separar un electrón del estado basal del átomo o ion aislado en estado gaseoso. La *primera energía de ionización*, I_1,

La química y la vida — EL TAMAÑO IÓNICO MARCA LA DIFERENCIA

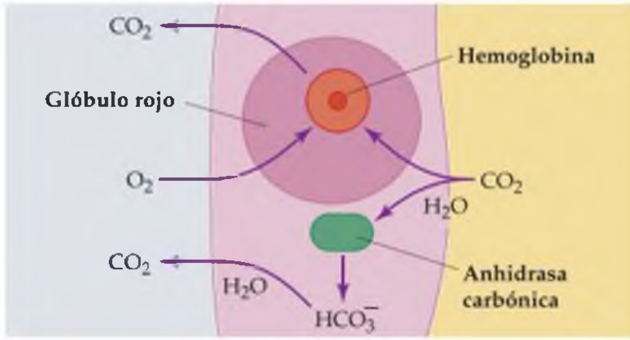
El tamaño iónico desempeña una función importante en la determinación de las propiedades de los iones en disolución. Por ejemplo, una pequeña diferencia en el tamaño iónico con frecuencia es suficiente para que un ion metálico sea biológicamente importante, y otro no. Para ilustrar esto, analicemos algo de la química biológica del ion zinc (Zn^{2+}), comparándola con la del ion cadmio (Cd^{2+}).

Recuerde que en el recuadro "La química y la vida" de la sección 2.7 vimos que el zinc es necesario en nuestra dieta en pequeñas cantidades. El zinc es un componente esencial de diversas enzimas; las proteínas que facilitan o regulan las velocidades de reacciones biológicas clave. Por ejemplo, una de las enzimas más importantes que contiene zinc es la *anhidrasa carbónica*. Esta enzima se encuentra en los glóbulos rojos de la sangre. Su función es facilitar la reacción del dióxido de carbono (CO_2) con agua para formar el ion bicarbonato (HCO_3^-):

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \qquad [7.2]$$

Tal vez le sorprenda saber que nuestro cuerpo necesita una enzima para una reacción tan sencilla. Sin embargo, en ausencia de anhidrasa carbónica, el CO_2 producido en las células cuando oxidan la glucosa u otros combustibles durante una actividad vigorosa se eliminaría con demasiada lentitud. Alrededor de un 20% del CO_2 producido por el metabolismo celular se une a la hemoglobina y es transportado a los pulmones, en donde es expulsado. Alrededor de 70% del CO_2 producido se convierte en ion bicarbonato por la acción de la anhidrasa carbónica. Cuando el CO_2 se ha convertido en ion bicarbonato, se difunde en el plasma sanguíneo y, es transportado finalmente a los pulmones cuando se lleva a cabo la reacción inversa de la ecuación 7.2. Estos procesos se ilustran en la figura 7.9 ▶. En ausencia de zinc, la anhidrasa carbónica permanecería inactiva, lo que ocasionaría un desequilibrio grave en la cantidad de CO_2 presente en la sangre.

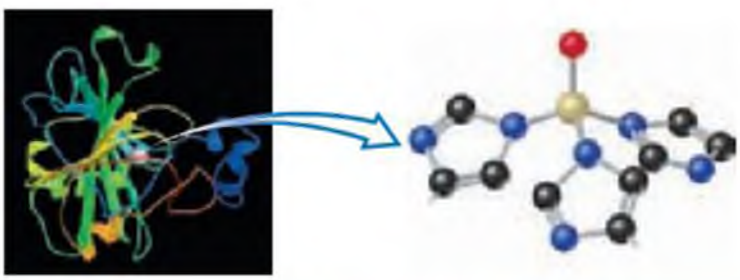
El zinc también se encuentra en muchas otras enzimas, incluyendo algunas presentes en el hígado y riñones, por lo que resulta evidente que es esencial para la vida. En contraste, el cadmio, vecino del zinc en el grupo 2B, es extremadamente tóxico para los humanos. Pero, ¿por qué dos elementos son tan distintos?



▲ **Figura 7.9 Eliminación de dióxido de carbono en el cuerpo.** La ilustración muestra el flujo de CO_2 de los tejidos a los vasos sanguíneos y finalmente a los pulmones. Aproximadamente el 20% del CO_2 se une a la hemoglobina y es liberado en los pulmones. Por la acción de la anhidrasa carbónica, alrededor del 70% se convierte en el ion HCO_3^-, el cual permanece en el plasma sanguíneo hasta que la reacción inversa libera CO_2 en los pulmones. Pequeñas cantidades de CO_2 tan sólo se disuelven en el plasma sanguíneo y son liberadas en los pulmones.

Ambos se presentan como iones 2+, pero el Zn^{2+} es más pequeño que el Cd^{2+}. El radio del Zn^{2+} es 0.88 Å, y el del Cd^{2+} es 1.09 Å. ¿Puede ser esta diferencia la responsable de tales propiedades biológicas tan opuestas? La respuesta es que si bien el tamaño no es el único factor, sí es muy importante. En el caso de la enzima anhidrasa carbónica, el ion Zn^{2+} se encuentra unido electrostáticamente a los átomos de la proteína, como muestra la figura 7.10▼. Resulta que el Cd^{2+} se une a este mismo lugar con más facilidad que el Zn^{2+}, y lo desplaza. Sin embargo, cuando el Cd^{2+} está presente en lugar del Zn^{2+}, la reacción de CO_2 con agua no se facilita. Más grave aún, el Cd^{2+} inhibe las reacciones que son esenciales para el funcionamiento de los riñones.

Ejercicios relacionados: 7.30, 7.91 y 7.92.



◀ **Figura 7.10 Enzima que contiene zinc.** La enzima llamada anhidrasa carbónica (izquierda) cataliza la reacción entre el CO_2 y el agua para formar HCO_3^-. El listón representa el plegado de la cadena proteínica. El "sitio activo" de la enzima (representada por el modelo de esferas y barras) es donde ocurre la reacción (por cuestiones de claridad, los átomos de H han sido excluidos de este modelo). La esfera roja representa al oxígeno de una molécula de agua que está unida al ion zinc (esfera dorada) en el centro del sitio activo. Durante la reacción, la molécula del agua es sustituida por CO_2. Los enlaces que salen de los anillos de cinco miembros unen el sitio activo con la proteína (los átomos de nitrógeno y carbono están representados con esferas azules y negras, respectivamente).

---

es la energía necesaria para separar al primer electrón de un átomo neutro. Por ejemplo, la primera energía de ionización para el átomo de sodio es la energía requerida para el proceso

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^- \qquad [7.3]$$

La *segunda energía de ionización*, I_2, es la energía necesaria para separar al segundo electrón, y así sucesivamente, para separaciones sucesivas de electrones adicionales. Por lo tanto, la I_2 para el átomo de sodio es la energía asociada con el proceso

$$Na^+(g) \longrightarrow Na^{2+}(g) + e^- \qquad [7.4]$$

A mayor energía de ionización, mayor dificultad para separar a un electrón.

PIÉNSELO UN POCO

Es posible utilizar luz para ionizar átomos y iones, como en las ecuaciones 7.3 y 7.4. ¿Cuál de los dos procesos, [7.3] o [7.4], requeriría radiación con menor longitud de onda?

Variaciones en las energías de ionización sucesivas

Las energías de ionización para los elementos del sodio al argón aparecen en la tabla 7.2 ▼. Observe que los valores para un elemento dado aumentan cuando se eliminan los electrones sucesivos: $I_1 < I_2 < I_3$, y así sucesivamente. Esta tendencia se debe a que con cada eliminación sucesiva, se separa un electrón de un ion cada vez más positivo, lo que requiere cada vez más energía.

TABLA 7.2 ■ Valores sucesivos de energías de ionización, I, para los elementos del sodio al argón (kJ/mol)

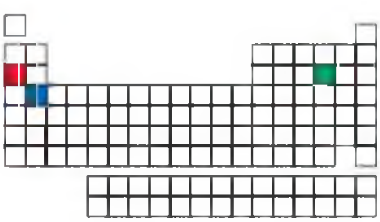
Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4562			(electrones internos)		
Mg	738	1451	7733				
Al	578	1817	2745	11,577			
Si	786	1577	3232	4356	16,091		
P	1012	1907	2914	4964	6274	21,267	
S	1000	2252	3357	4556	7004	8496	27,107
Cl	1251	2298	3822	5159	6542	9362	11,018
Ar	1521	2666	3931	5771	7238	8781	11,995

Una segunda característica importante que observamos en la tabla 7.2 es el marcado aumento de la energía de ionización que ocurre cuando se elimina un electrón interno. Por ejemplo, considere al silicio, cuya configuración electrónica es $1s^22s^22p^63s^23p^2$ o $[Ne]3s^23p^2$. Las energías de ionización aumentan continuamente de 786 kJ/mol a 4356 kJ/mol por la pérdida de cuatro electrones de las subcapas externas $3s$ y $3p$. La eliminación del quinto electrón, el cual proviene de la subcapa $2p$, requiere una gran cantidad adicional de energía: 16,091 kJ/mol. Este gran aumento se debe a que es mucho más probable que el electrón $2p$ se encuentre más cerca del núcleo que los cuatro electrones $n = 3$ y, por lo tanto, el electrón $2p$ experimenta una carga nuclear efectiva mucho mayor que los electrones $3s$ y $3p$.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál esperaría que fuera mayor, la I_1 para un átomo de boro, o la I_2 para un átomo de carbono?

Cada elemento muestra un gran incremento en la energía de ionización cuando los electrones son eliminados de su centro (Kernell) de gas noble. Esta observación fundamenta la idea de que sólo los electrones más externos, aquellos que se encuentran más allá del centro de gas noble, están involucrados en el compartimiento y transferencia de los electrones que dan lugar a los enlaces químicos y a las reacciones químicas. Los electrones internos están unidos con demasiada fuerza al núcleo para que el átomo los pierda, o incluso para compartirlos con otro átomo.



EJERCICIO RESUELTO 7.5 | **Tendencias en la energía de ionización**

En la tabla periódica que se encuentra al margen hay tres elementos marcados. Según sus posiciones, prediga cuál tiene la mayor segunda energía de ionización.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Las posiciones de los elementos en la tabla periódica nos permiten predecir las configuraciones electrónicas. Las mayores energías de ionización involucran la eliminación de electrones centrales (internos). Por lo tanto, primero debemos buscar un elemento con sólo un electrón en la capa ocupada más externa.

Resolución: El elemento en el grupo 1A (Na), marcado con el cuadro rojo, sólo tiene un electrón de valencia. Por lo tanto, la segunda energía de ionización de este elemento está asociada con la eliminación de un electrón central. Los otros elementos marcados, S (cuadro verde) y Ca (cuadro azul), tienen dos o más electrones de valencia. Entonces, el Na debe tener la mayor segunda energía de ionización.

Comprobación: Si consultamos un manual de química, encontramos los siguientes valores para la segunda energía de ionización (I_2) de los elementos respectivos: Ca (1,145 kJ/mol) < S (2,252 kJ/mol) < Na (4,562 kJ/mol).

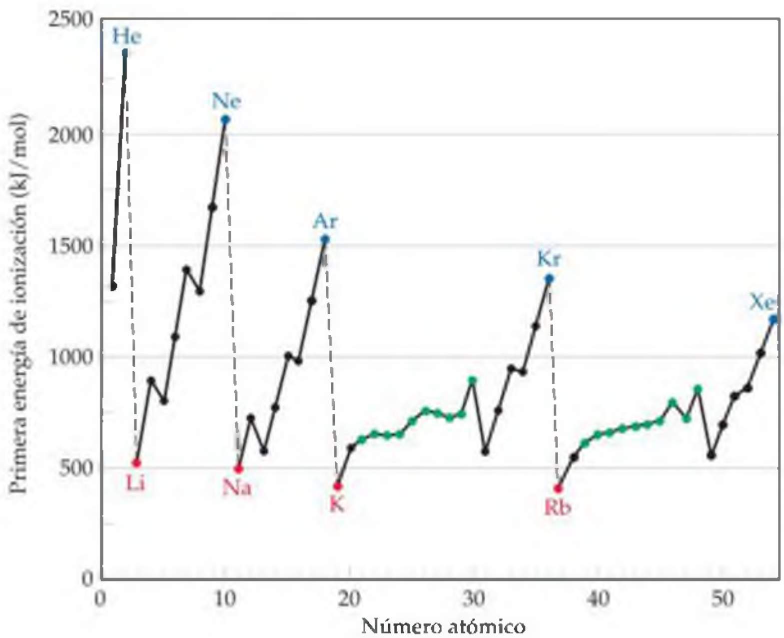
EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál tendrá la mayor tercera energía de ionización, el Ca o el S?
Respuesta: Ca.

Tendencias periódicas en las primeras energías de ionización

Hemos visto que la energía de ionización de un elemento dado aumenta cuando eliminamos electrones sucesivos. ¿Qué tendencias observamos en la energía de ionización cuando nos movemos de un elemento a otro en la tabla periódica? La figura 7.11 ▶ muestra una gráfica de I_1 en función del número atómico para los primeros 54 elementos. Las tendencias importantes son las siguientes:

1. Dentro de cada fila (periodo) de la tabla, la I_1 generalmente aumenta cuando aumenta el número atómico. Los metales alcalinos presentan la energía de ionización más baja en cada fila, y los gases nobles muestran la más alta. Existen ciertas irregularidades en esta tendencia que explicaremos un poco más adelante.
2. Dentro de cada columna (grupo) de la tabla, la energía de ionización generalmente disminuye cuando aumenta el número atómico. Por ejemplo, las energías de ionización de los gases nobles siguen el orden He > Ne > Ar > Kr > Xe.
3. Los elementos del bloque *s* y *p* muestran un mayor intervalo de valores de I_1 que los metales de transición. En general, las energías de ionización de los metales de transición aumentan con lentitud conforme nos movemos de izquierda a derecha en un periodo. Los metales del bloque *f*, los cuales no aparecen en la figura 7.11, también muestran sólo una pequeña variación en los valores de I_1.



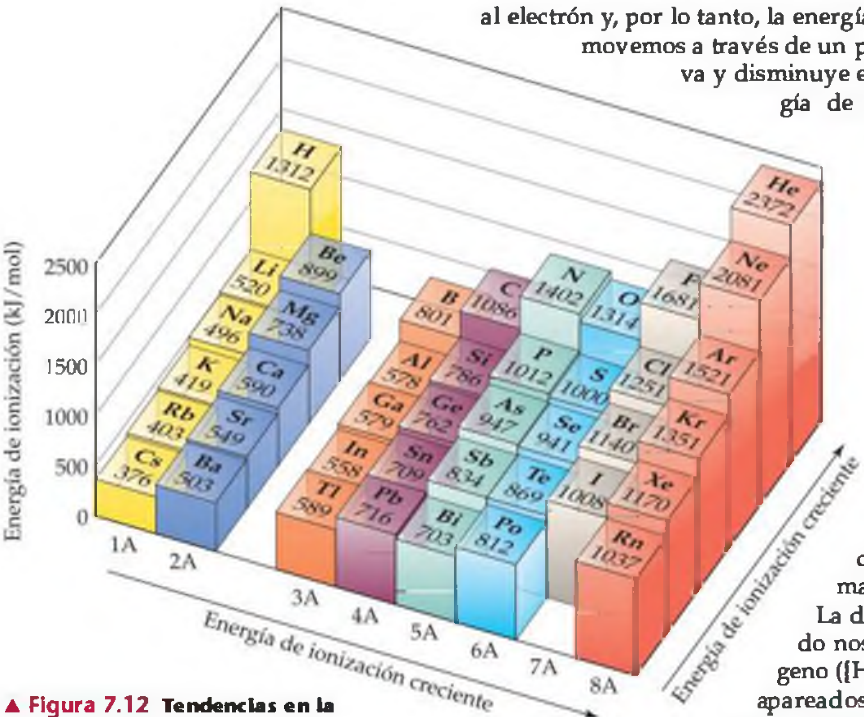
▲ **Figura 7.11 Primera energía de ionización en función del número atómico.** Los puntos rojos indican el comienzo de un periodo (metales alcalinos), los puntos azules marcan el final de un periodo (gases nobles) y los puntos negros indican los elementos de los bloques *s* y *p*, mientras que los puntos verdes se utilizan para representar a los metales de transición.

Las tendencias periódicas de las primeras energías de ionización de los elementos de los bloques *s* y *p* se ilustran en la figura 7.12 ▼.

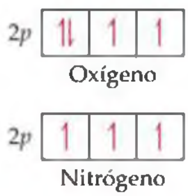
En general, los átomos más pequeños tienen energías de ionización más altas. Los mismos factores que influyen en el tamaño atómico tienen también influencia sobre las energías de ionización. La energía necesaria para eliminar un electrón de la capa ocupada más externa depende tanto de la carga nuclear efectiva como de la distancia promedio entre el electrón y el núcleo. Un incremento en la carga nuclear efectiva o una disminución en la distancia desde el núcleo aumenta la atracción entre el electrón y el núcleo. Cuando esta atracción aumenta, es más difícil eliminar

al electrón y, por lo tanto, la energía de ionización se incrementa. Conforme nos movemos a través de un periodo, se incrementa la carga nuclear efectiva y disminuye el radio atómico, lo que ocasiona que la energía de ionización aumente. Sin embargo, cuando descendemos en un grupo, el radio atómico aumenta, mientras que la carga nuclear efectiva casi no cambia. Por lo tanto, la atracción entre el núcleo y el electrón disminuye, ocasionando que la energía de ionización disminuya.

Las irregularidades dentro de un periodo dado son un tanto sutiles, pero se explican con facilidad. Por ejemplo, la disminución de la energía de ionización del berilio ([He]$2s^2$) al boro ([He]$2s^22p^1$), mostrada en las figuras 7.11 y 7.12, se debe a que el tercer electrón de valencia del B debe ocupar la subcapa $2p$, la cual está vacía en el caso del Be. Recuerde que, como explicamos antes, la subcapa $2p$ tiene mayor energía que la subcapa $2s$ (Figura 6.23). La disminución de la energía de ionización cuando nos movemos del nitrógeno ([He]$2s^22p^3$) al oxígeno ([He]$2s^22p^4$) se debe a la repulsión de electrones apareados en la configuración p^4, como muestra la figura 7.13 ◀. Recuerde que de acuerdo con la regla de Hund, cada electrón de la configuración p^3 se encuentra en un orbital p distinto, lo cual disminuye al mínimo las repulsiones electrón-electrón entre los tres electrones $2p$. ∞∞ (Sección 6.8)



▲ **Figura 7.12 Tendencias en la primera energía de ionización.** Primeras energías de ionización para los elementos de los bloques *s* y *p* de los primeros seis periodos. La energía de ionización por lo general aumenta de izquierda a derecha, y disminuye de arriba hacia abajo. La energía de ionización del astato no ha sido determinada.



▲ **Figura 7.13 Llenado del orbital 2*p* en los casos del nitrógeno y oxígeno.** La presencia de un cuarto electrón en los orbitales 2*p* del oxígeno da lugar a una repulsión adicional asociada con la colocación de dos electrones en un solo orbital. Esta repulsión es la responsable de la baja primera energía de ionización del oxígeno.

EJERCICIO RESUELTO 7.6 | Tendencias periódicas de la energía de ionización

Consulte la tabla periódica y acomode los siguientes átomos en orden de primera energía de ionización creciente: Ne, Na, P, Ar, K.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Tenemos los símbolos químicos de cinco elementos. Para ordenarlos de acuerdo con la primera energía de ionización creciente, debemos ubicar cada elemento en la tabla periódica. Después podemos utilizar sus posiciones relativas y las tendencias de las primeras energías de ionización para predecir su orden.

Resolución: La energía de ionización aumenta cuando nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, y disminuye cuando nos movemos de arriba hacia abajo de un grupo. Como el Na, P y Ar se encuentran en el mismo periodo de la tabla periódica, esperamos que la I_1 varíe en el orden Na < P < Ar.

Como el Ne se encuentra arriba del Ar en el grupo 8A, esperamos que el Ne tenga la primera energía de ionización más grande: Ar < Ne. De forma similar, el K es el metal alcalino que se encuentra justo debajo del Na en el grupo 1A, por lo que esperamos que la I_1 del K sea menor que la del Na: K < Na.

A partir de estas observaciones, concluimos que las energías de ionización tienen el siguiente orden

$$\text{K} < \text{Na} < \text{P} < \text{Ar} < \text{Ne}$$

Comprobación: Los valores que aparecen en la figura 7.12 confirman esta predicción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál tiene la primera energía de ionización más baja: B, Al, C o Si? ¿Cuál tiene la primera energía de ionización más alta?

Respuesta: El Al tiene la más baja, y el C la más alta.

Configuraciones electrónicas de iones

Cuando se eliminan electrones de un átomo para formar un catión, siempre se eliminan primero los que se encuentran en los orbitales ocupados con el mayor

número cuántico principal, n. Por ejemplo, cuando al átomo de litio ($1s^22s^1$) se le separa un electrón, el que se elimina es el $2s^1$:

$$Li\ (1s^22s^1) \Rightarrow Li^+\ (1s^2) + e^-$$

Asimismo, cuando se eliminan dos electrones del Fe([Ar]$3d^64s^2$), los electrones que se eliminan son los $4s^2$:

$$Fe\ ([Ar]3d^64s^2) \Rightarrow Fe^{2+}\ ([Ar]3d^6) + 2e^-$$

Si se elimina un electrón adicional, y se forma Fe^{3+}, ahora proviene de un orbital $3d$, porque todos los orbitales con $n = 4$ están vacíos:

$$Fe^{2+}\ ([Ar]3d^6) \Rightarrow Fe^{3+}\ ([Ar]3d^5) + e^-$$

Podría parecer extraño eliminar los electrones $4s$ antes que los electrones $3d$ durante la formación de cationes de metales de transición. Después de todo, al escribir las configuraciones electrónicas, agregamos los electrones $4s$ antes que los $3d$. Sin embargo, cuando escribimos configuraciones electrónicas de átomos, seguimos un proceso imaginario en el que nos movemos a través de la tabla periódica de un elemento a otro. Al hacerlo, añadimos un electrón a un orbital y un protón al núcleo para cambiar la identidad del elemento. En la ionización, no invertimos este proceso, debido a que sólo se eliminan electrones, no protones.

Si hay más de una subcapa ocupada para un valor dado de n, primero se eliminan los electrones del orbital con el valor más alto de l. Por ejemplo, un átomo de estaño pierde sus electrones $5p$ antes que sus electrones $5s$:

$$Sn\ ([Kr]4d^{10}5s^25p^2) \Rightarrow Sn^{2+}\ ([Kr]4d^{10}5s^2) + 2e^- \Rightarrow Sn^{4+}\ ([Kr]4d^{10}) + 4e^-$$

Cuando se añaden electrones a un átomo para formar un anión, éstos se añaden al orbital vacío o parcialmente lleno con el menor valor de n. Por ejemplo, cuando se añade un electrón a un átomo de flúor para formar el ion F^-, el electrón entra en el único lugar desocupado que queda en la subcapa $2p$:

$$F\ (1s^22s^22p^5) + e^- \Rightarrow F^-\ (1s^22s^22p^6)$$

PIÉNSELO UN POCO

El Cr^{3+} y el V^{2+}, ¿tendrían las mismas configuraciones electrónicas?

EJERCICIO RESUELTO 7.7 | Configuraciones electrónicas de iones

Escriba la configuración electrónica del **(a)** Ca^{2+}, **(b)** Co^{3+} y **(c)** S^{2-}.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Se nos pide escribir las configuraciones electrónicas de tres iones. Para hacerlo, primero escribimos la configuración electrónica del átomo del que se originan. Después eliminamos los electrones para formar cationes, o añadimos electrones para formar aniones. Primero eliminamos electrones de los orbitales que tienen el mayor valor de n. Éstos se añaden a los orbitales vacíos o parcialmente llenos que tienen el menor valor de n.

Resolución:

(a) El calcio (número atómico 20) tiene la configuración electrónica

$$Ca: [Ar]4s^2$$

Para formar un ion 2+, debemos eliminar los dos electrones externos, generando un ion isoelectrónico con el Ar:

$$Ca^{2+}: [Ar]$$

(b) El cobalto (número atómico 27) tiene la configuración electrónica

$$Co: [Ar]3d^74s^2$$

Para formar un ion 3+, debemos eliminar tres electrones. Como explicamos antes de este ejercicio, los electrones $4s$ se eliminan antes que los electrones $3d$. Como resultado, la configuración electrónica del Co^{3+} es

$$Co^{3+}: [Ar]3d^6$$

(c) El azufre (número atómico 16) tiene la configuración electrónica

$$S: [Ne]3s^2\,3p^4$$

Para formar un ion 2−, debemos agregar dos electrones. Hay espacio para dos electrones adicionales en los orbitales 3*p*. Por lo tanto, la configuración electrónica del ion S^{2-} es

$$S^{2-}: [Ne]3s^2\,3p^6 = [Ar]$$

Comentario: Recuerde que muchos de los iones comunes de los elementos de los bloques *s* y *p*, como el Ca^{2+} y S^{2-}, tienen el mismo número de electrones que el gas noble más cercano. (Sección 2.7)

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la configuración electrónica de (a) Ga^{3+}, (b) Cr^{3+} y (c) Br^-.

Respuestas: (a) $[Ar]3d^{10}$, (b) $[Ar]3d^3$, (c) $[Ar]3d^{10}4s^24p^6 = [Kr]$.

7.5 AFINIDADES ELECTRÓNICAS

La primera energía de ionización de un átomo es una medida del cambio de energía asociado con la eliminación de un electrón del átomo para formar un ion con carga positiva. Por ejemplo, la primera energía de ionización del Cl(*g*), 1251 kJ/mol, es el cambio de energía asociado con el proceso

$$\textit{Energía de ionización: } \underset{[Ne]3s^23p^5}{Cl(g)} \longrightarrow \underset{[Ne]3s^23p^4}{Cl^+(g)} + e^- \qquad \Delta E = 1251 \text{ kJ/mol} \qquad [7.5]$$

El valor positivo de la energía de ionización significa que se debe proporcionar energía al átomo para eliminar el electrón.

Además, la mayoría de los átomos pueden ganar electrones para formar iones con carga negativa. El cambio de energía que ocurre cuando un electrón se añade a un átomo gaseoso se conoce como **afinidad electrónica**, ya que mide la atracción, o *afinidad*, del átomo por el electrón añadido. En la mayoría de los átomos, se libera energía cuando se añade un electrón. Por ejemplo, la adición de un electrón a un átomo de cloro se ve acompañada por un cambio de energía de −349 kJ/mol, el signo negativo indica que se libera energía durante el proceso. Por lo tanto, decimos que la afinidad electrónica del Cl es −349 kJ/mol:*

$$\textit{Afinidad electrónica: } \underset{[Ne]3s^23p^5}{Cl(g)} + e^- \longrightarrow \underset{[Ne]3s^23p^6}{Cl^-(g)} \qquad \Delta E = -349 \text{ kJ/mol} \qquad [7.6]$$

Es importante comprender la diferencia entre la energía de ionización y la afinidad electrónica: la energía de ionización mide la facilidad con que un átomo *pierde* un electrón, mientras que la afinidad electrónica mide la facilidad con que un átomo *gana* un electrón.

Cuanta mayor sea la atracción entre un átomo dado y un electrón añadido, más negativa será la afinidad electrónica del átomo. En el caso de algunos elementos, como los gases nobles, la afinidad electrónica tiene un valor positivo, lo que significa que el anión tiene mayor energía que el átomo y el electrón por separado:

$$\underset{[Ne]3s^23p^6}{Ar(g)} + e^- \longrightarrow \underset{[Ne]3s^23p^64s^1}{Ar^-(g)^-} \qquad \Delta E > 0 \qquad [7.7]$$

El hecho de que la afinidad electrónica sea un número positivo significa que un electrón no se unirá a un átomo de Ar; el ion Ar^- es inestable y no se forma.

**En el caso de la afinidad electrónica se utilizan dos convenciones de signos. En la mayoría de los libros básicos, incluyendo a éste, se utiliza la convención de signos termodinámicos: un signo negativo indica que la adición de un electrón es un proceso exotérmico, como en la afinidad electrónica dada para el cloro, −349 kJ/mol. Sin embargo, a lo largo de los años la afinidad electrónica se ha definido como la energía liberada cuando se agrega un electrón a un átomo o ion en estado gaseoso. Como se liberan 349 kJ/mol cuando se agrega un electrón al Cl(g), la afinidad electrónica con esta convención sería de +349 kJ/mol.*

La figura 7.14 ▶ muestra las afinidades electrónicas de los elementos que se encuentran en los bloques *s* y *p*, en los primeros cinco periodos de la tabla periódica. Observe que, cuando nos movemos a través de la tabla periódica, las tendencias en la afinidad electrónica no son tan evidentes como eran en el caso de la energía de ionización. Los halógenos, a los que sólo les falta un electrón para tener una subcapa *p* llena, tienen las afinidades electrónicas más negativas. Al ganar un electrón, un átomo de un halógeno forma un ion negativo estable que tiene una configuración de gas noble (Ecuación 7.6). Sin embargo, para agregar un electrón a un gas noble es necesario que el electrón se encuentre en una subcapa vacía de mayor energía del átomo neutro (Ecuación 7.7). Como el hecho de ocupar una subcapa de mayor energía es muy poco favorable energéticamente, la afinidad electrónica es sumamente positiva. Las afinidades electrónicas del Be y Mg son positivas por la misma razón; el electrón añadido residiría en una subcapa previamente vacía *p*, de mayor energía.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H −73							He > 0
Li −60	Be > 0	B −27	C −122	N > 0	O −141	F −328	Ne > 0
Na −53	Mg > 0	Al −43	Si −134	P −72	S −200	Cl −349	Ar > 0
K −48	Ca −2	Ga −30	Ge −119	As −78	Se −195	Br −325	Kr > 0
Rb −47	Sr −5	In −30	Sn −107	Sb −103	Te −190	I −295	Xe > 0

▲ **Figura 7.14 Afinidad electrónica.** Afinidades electrónicas en kJ/mol para los elementos de los bloques *s* y *p* en los primeros cinco periodos de la tabla periódica. Entre más negativa sea la afinidad electrónica, mayor será la atracción del átomo por un electrón. Una afinidad electrónica > 0 indica que el ion negativo tiene mayor energía que el átomo y el electrón por separado.

Las afinidades electrónicas del grupo de elementos 5A (N, P, As, Sb) también son interesantes. Como estos elementos tienen subcapas *p* semillenas, el electrón añadido debe colocarse en un orbital que ya está ocupado, lo que da como resultado repulsiones electrón-electrón más fuertes. Como consecuencia, estos elementos tienen afinidades electrónicas positivas (N), o menos negativas que sus vecinos a la izquierda (P, As, Sb). Recuerde que en la sección 7.4, vimos una discontinuidad en las tendencias periódicas regulares para la primera energía de ionización que se debe a la misma razón.

Las afinidades electrónicas no cambian demasiado cuando descendemos en un grupo. Por ejemplo, considere las afinidades electrónicas de los halógenos (Figura 7.14). En el caso del F, el electrón añadido entra en un orbital 2*p*, en el caso del Cl en un orbital 3*p*, en el del Br en un orbital 4*p*, y así sucesivamente. Por lo tanto, conforme nos movemos del F al I, la distancia promedio entre el electrón añadido y el núcleo aumenta continuamente, lo que ocasiona que la atracción electrón-núcleo disminuya. Sin embargo, el orbital que contiene el electrón más externo está cada vez más disperso, por lo que, cuando nos movemos del F al I, las repulsiones electrón-electrón también se reducen. Como resultado, la reducción de la atracción electrón-núcleo se contrarresta con la reducción de las repulsiones electrón-electrón.

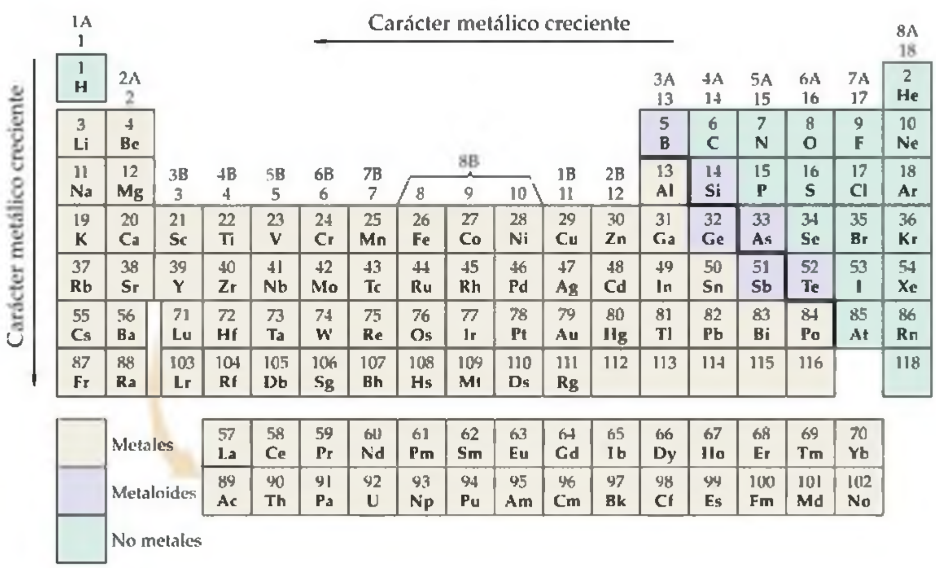
PIÉNSELO UN POCO

Suponga que se le pide un valor para la primera energía de ionización de un ion $Cl^-(g)$. ¿Cuál es la relación entre esta cantidad y la afinidad electrónica del $Cl(g)$?

7.6 METALES, NO METALES Y METALOIDES

Los conceptos de radios atómicos, energías de ionización y afinidades electrónicas son propiedades de los átomos individuales. Sin embargo, con excepción de los gases nobles, ninguno de los elementos existe en la naturaleza como átomos individuales. Para comprender un poco mejor las propiedades de los elementos, también debemos analizar las tendencias periódicas en las propiedades de grandes grupos de átomos.

Los elementos pueden agruparse ampliamente en las categorías de metales, no metales y metaloides. ∞ (Sección 2.5) Esta clasificación aparece en la figura 7.15 ▶. Aproximadamente tres cuartos de los elementos son metales, y están situados en las secciones izquierda y media de la tabla. Los no metales se encuentran



▼ **Figura 7.15 Metales, no metales y metaloides.** La mayoría de los elementos son metales. El carácter metálico aumenta de derecha a izquierda a través de un periodo, y también aumenta de arriba hacia abajo en un grupo.

TABLA 7.3 ■ Propiedades características de los metales y los no metales

Metales	No metales
Tienen un acabado brillante; diferentes colores, aunque la mayoría son plateados	No tienen brillo; diferentes colores
Los sólidos son maleables y dúctiles	Los sólidos son generalmente quebradizos; algunos son duros y otros blandos
Son buenos conductores del calor y la electricidad	Son malos conductores del calor y la electricidad
La mayoría de los óxidos metálicos son sólidos iónicos que son básicos	La mayoría de los óxidos no metálicos son sustancias moleculares que forman disoluciones ácidas
Tienden a formar cationes en disoluciones acuosas	Tienden a formar aniones u oxianiones en disoluciones acuosas

▲ **Figura 7.16 El brillo de los metales.** Los objetos metálicos se reconocen fácilmente por su acabado brillante característico.

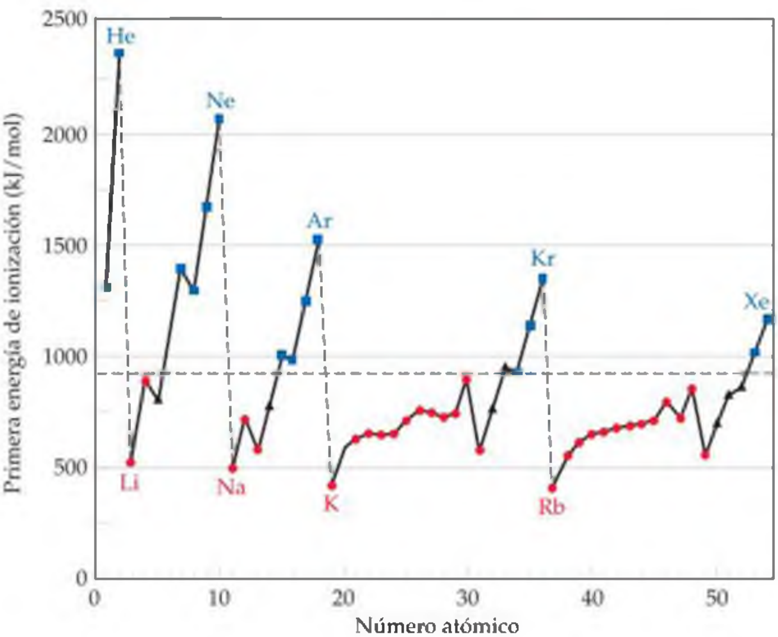
en la esquina superior derecha, y los metaloides están entre los metales y los no metales. El hidrógeno, que se encuentra en la esquina superior izquierda, es un no metal. Es por esto que lo separamos del resto de los elementos del grupo 1A en la figura 7.15 insertando un espacio entre el cuadro del H y el cuadro del Li. Algunas de las propiedades distintivas de los metales y los no metales aparecen resumidas en la tabla 7.3 ▲.

En cuanto mayores propiedades físicas y químicas de metales presente un elemento, mayor es su **carácter metálico**. Como se indicó en la figura 7.15, el carácter metálico por lo general aumenta conforme descendemos en un grupo de la tabla periódica, y aumenta cuando nos movemos de izquierda a derecha en un periodo. Ahora analicemos las relaciones cercanas que existen entre las configuraciones electrónicas y las propiedades de los metales, no metales y metaloides.

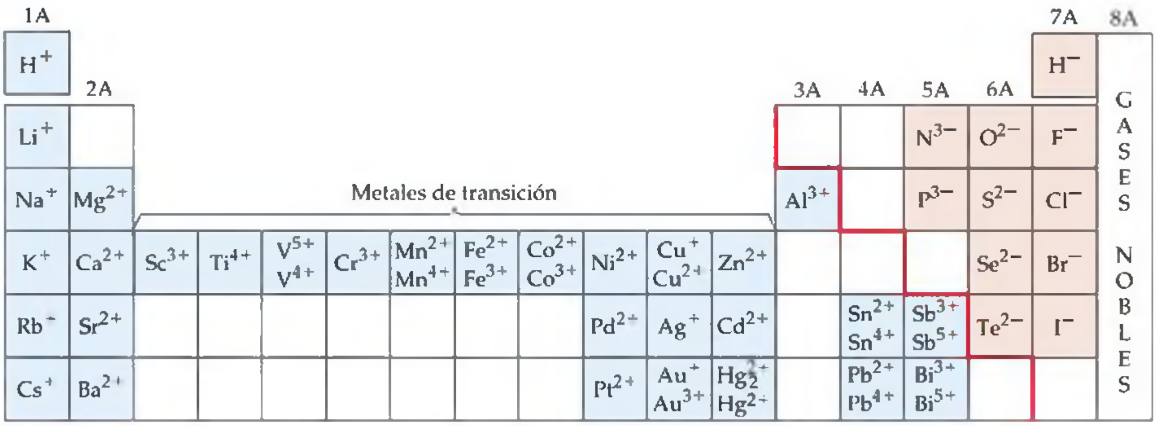
Metales

La mayoría de los elementos metálicos presentan un acabado brillante que asociamos con los metales (Figura 7.16 ◀). Los metales conducen el calor y la electricidad. En general, son maleables (se pueden golpear hasta formar láminas delgadas) y dúctiles (se pueden estirar para formar alambres). Todos son sólidos a temperatura ambiente, excepto el mercurio (punto de fusión = −39 °C), el cual es líquido. Dos metales funden a una temperatura ligeramente superior a la ambiente, el cesio a 28.4 °C y el galio a 29.8 °C. En el otro extremo, muchos metales funden a temperaturas muy elevadas. Por ejemplo, el cromo funde a 1900 °C.

Los metales suelen tener energías de ionización bajas y, por lo tanto, tienden a formar iones positivos con relativa facilidad. Como resultado, los metales se oxidan (pierden electrones) cuando experimentan reacciones químicas. Este hecho se ilustra en la figura 7.17 ▼, donde se comparan las primeras energías de ionización de los metales, no metales y metaloides. De entre las propiedades atómicas fundamentales (radio, configuración electrónica, afinidad electrónica, y así sucesivamente), la primera energía de ionización es el mejor indicador de si un elemento se comportará como un metal o como un no metal. En la sección 4.4 explicamos la relativa facilidad de oxidación de los metales comunes. Como vimos ahí, muchos metales son oxidados por una variedad de sustancias comunes, incluido el O_2 y los ácidos.



◀ **Figura 7.17 Comparación de las primeras energías de ionización de los metales y los no metales.** Los valores de la primera energía de ionización de los metales están marcadamente por debajo de los correspondientes a los no metales. Los círculos rojos corresponden a elementos metálicos, los cuadrados azules a los no metales y los triángulos negros a los metaloides. La línea punteada que aparece a los 925 kJ/mol separa a los metales de los no metales.



▲ **Figura 7.18 Estados de oxidación representativos.** Estados de oxidación que se observan en los compuestos iónicos, incluidos algunos ejemplos de estados de oxidación más altos adoptados por los metales del bloque *p*. Observe que la línea escalonada que divide a los metales de los no metales también separa a los cationes de los aniones.

La figura 7.18 ▲ muestra los estados de oxidación de algunos iones representativos, tanto de metales como de no metales. Como vimos en la sección 2.7, la carga de cualquier ion metálico alcalino siempre es 1+, y la de cualquier metal alcalinotérreo siempre es 2+, en sus compuestos. En el caso de los átomos que pertenecen a cualquiera de estos grupos, los electrones externos *s* son fáciles de perder, y obtienen una configuración electrónica de gas noble. En el caso de los metales que pertenecen a grupos con orbitales *p* parcialmente ocupados (Grupos 3A-7A), los cationes observados se forman perdiendo sólo los electrones externos *p* (como el Sn^{2+}), o los electrones externos *s* y *p* (como el Sn^{4+}). La carga de los iones de metales de transición no sigue un patrón evidente. Una de las principales características de los metales de transición es su capacidad de formar más de un ion positivo. Por ejemplo, el hierro puede ser 2+ en algunos compuestos y 3+ en otros.

PIÉNSELO UN POCO

De acuerdo con las tendencias periódicas que explicamos en este capítulo, ¿puede ver una relación general entre las tendencias del carácter metálico y las de la energía de ionización?

Los compuestos de metales con no metales tienden a ser sustancias iónicas. Por ejemplo, la mayoría de los óxidos y halogenuros metálicos son sólidos iónicos. Para ilustrar esto tenemos la reacción entre el metal níquel y el oxígeno que produce óxido de níquel, un sólido iónico que contiene iones Ni^{2+} y O^{2-}:

$$2\,Ni(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NiO(s) \qquad [7.8]$$

Los óxidos son muy importantes por la gran abundancia de oxígeno en nuestro ambiente.

La mayoría de los óxidos metálicos son básicos. Aquellos que se disuelven en agua reaccionan para formar hidróxidos metálicos, como en los siguientes ejemplos:

$$\text{Óxido metálico} + \text{agua} \longrightarrow \text{hidróxido metálico}$$

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,NaOH(ac) \qquad [7.9]$$

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) \qquad [7.10]$$

La basicidad de los óxidos metálicos se debe al ion óxido, el cual reacciona con agua de acuerdo con la ecuación iónica neta

$$O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(ac) \qquad [7.11]$$

NiO

(a) (b)

▶ **Figura 7.19 Los óxidos metálicos reaccionan con ácidos.** (a) Óxido de níquel(II) (NiO), ácido nítrico (HNO_3) y agua. (b) El NiO es insoluble en agua, pero reacciona con HNO_3 para dar una disolución verde de la sal $Ni(NO_3)_2$.

Los óxidos metálicos también demuestran su basicidad reaccionando con ácidos para formar una sal más agua, como muestra la figura 7.19▲:

$$\text{Óxido metálico} + \text{ácido} \longrightarrow \text{sal} + \text{agua}$$

$$NiO(s) + 2\,HNO_3(ac) \longrightarrow Ni(NO_3)_2(ac) + H_2O(l) \qquad [7.12]$$

En contraste, pronto veremos que los óxidos no metálicos son ácidos que se disuelven en agua para formar disoluciones ácidas, y que reaccionan con bases para formar sales.

EJERCICIO RESUELTO 7.8 | **Óxidos metálicos**

(a) ¿Esperaría que el óxido de escandio fuera un sólido, líquido o gas, a temperatura ambiente? **(b)** Escriba la ecuación química balanceada para la reacción de óxido de escandio con ácido nítrico.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Se nos pregunta sobre una propiedad física del óxido de escandio (su estado a temperatura ambiente), y sobre una propiedad química (cómo reacciona con ácido nítrico).

Resolución:

(a) Como el óxido de escandio es el óxido de un metal, esperaríamos que fuera un sólido iónico. De hecho lo es, con un punto de fusión muy alto de 2485 °C.

(b) En sus compuestos, el escandio tiene una carga 3+, Sc^{3+}; el ion óxido es O^{2-}. Como consecuencia, la fórmula del óxido de escandio es Sc_2O_3. Los óxidos metálicos tienden a ser básicos y, por lo tanto, a reaccionar con ácidos para formar una sal más agua. En este caso, la sal es nitrato de escandio, $Sc(NO_3)_3$. La ecuación química balanceada es

$$Sc_2O_3(s) + 6\,HNO_3(ac) \longrightarrow 2\,Sc(NO_3)_3(ac) + 3\,H_2O(l)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción entre el óxido de cobre(II) y el ácido sulfúrico.

Respuesta: $CuO(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow CuSO_4(ac) + H_2O(l)$.

▼ **Figura 7.20 La diversidad de los no metales.** Los elementos no metálicos tienen apariencias muy diversas. Aquí aparecen (en el sentido de las manecillas del reloj, a partir de la esquina superior izquierda) el azufre, bromo, fósforo, yodo y carbono.

No metales

Los no metales varían mucho en su apariencia (Figura 7.20 ◀). No son brillantes y en general son malos conductores del calor y la electricidad. Sus puntos de fusión son más bajos que los correspondientes a los metales (aunque el diamante, una forma del carbono, funde a 3570 °C). En condiciones ordinarias, existen siete no metales como moléculas diatómicas. Cinco de ellos son gases (H_2, N_2, O_2, F_2 y Cl_2), uno es un líquido (Br_2) y uno es un sólido volátil (I_2). Si excluimos a los gases nobles, los no metales restantes son sólidos que pueden ser duros, como el diamante, o blandos, como el azufre.

Debido a sus afinidades electrónicas, los no metales tienden a ganar electrones cuando reaccionan con metales. Por ejemplo, la reacción del aluminio con bromo produce bromuro de aluminio, un compuesto iónico que contiene el ion aluminio, Al^{3+}, y el ion bromuro, Br^-:

$$2\,Al(s) + 3\,Br_2(l) \longrightarrow 2\,AlBr_3(s) \quad [7.13]$$

Un no metal generalmente ganará suficientes electrones para llenar su subcapa más externa ocupada *p*, para dar una configuración electrónica de gas noble. Por ejemplo, el átomo de bromo gana un electrón para llenar su subcapa 4*p*:

$$Br\ ([Ar]4s^23d^{10}4p^5) + e^- \Rightarrow Br^-\ ([Ar]4s^23d^{10}4p^6)$$

Los compuestos formados por completo por no metales son generalmente sustancias moleculares. Por ejemplo, los óxidos, halogenuros e hidruros de no metales son sustancias moleculares que tienden a ser gases, líquidos o sólidos de bajo punto de fusión a temperatura ambiente.

La mayoría de los óxidos no metálicos son ácidos; aquellos que se disuelven en agua reaccionan para formar ácidos, como en los ejemplos siguientes:

$$\text{Óxido no metálico} + \text{agua} \longrightarrow \text{ácido}$$

$$CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_3(ac) \quad [7.14]$$

$$P_4O_{10}(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_4(ac) \quad [7.15]$$

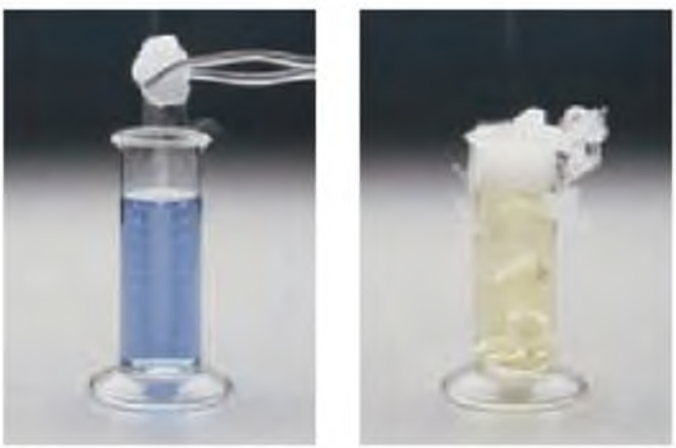
La reacción de dióxido de carbono con agua (Figura 7.21 ▼) explica la acidez del agua carbonatada y, hasta cierto punto, la del agua de lluvia. Como el azufre está presente en el aceite y el carbón (hulla), la combustión de estos combustibles comunes produce dióxido de azufre y trióxido de azufre. Estas sustancias se disuelven en agua para producir *lluvia ácida*, un problema de contaminación importante en muchas partes del mundo. Como los ácidos, la mayoría de los óxidos no metálicos se disuelven en disoluciones básicas para formar una sal más agua:

$$\text{Óxido no metálico} + \text{base} \longrightarrow \text{sal} + \text{agua}$$

$$CO_2(g) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Na_2CO_3(ac) + H_2O(l) \quad [7.16]$$

PIÉNSELO UN POCO

Un compuesto ACl_3 (A es un elemento) tiene un punto de fusión de −112 °C. ¿Esperaría que el compuesto fuera una sustancia molecular o iónica? Si se le dijera que el elemento A es escandio (Sc) o fósforo (P), ¿cuál pensaría que sería la opción más probable?



(a) (b)

◄ **Figura 7.21 Reacción de CO_2 con agua.** (a) El agua se ha hecho ligeramente básica y contiene unas cuantas gotas de azul de bromotimol, un indicador ácido-base que es azul en disoluciones básicas. (b) Cuando se agrega un pedazo de dióxido de carbono sólido, $CO_2(s)$, el color cambia a amarillo, lo que indica que se trata de una disolución ácida. El humo se debe a las gotas de agua en el aire que se condensan por medio del gas CO_2 frío.

EJERCICIO RESUELTO 7.9 | **Óxidos no metálicos**

Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones de dióxido de selenio sólido con **(a)** agua, **(b)** hidróxido de sodio acuoso.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: Primero vemos que el selenio (Se) es un no metal. Por lo tanto, debemos escribir ecuaciones químicas para la reacción de un óxido no metálico, primero con agua y luego con una base, NaOH. Los óxidos no metálicos son ácidos y reaccionan con agua para forma un ácido, y con bases para forma una sal y agua.

Resolución:

(a) El dióxido de selenio es SeO_2. Su reacción con agua es como la del dióxido de carbono (Ecuación 7.14):

$$SeO_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SeO_3(ac)$$

No importa que el SeO_2 sea un sólido y el CO_2 un gas en condiciones ambiente; el punto es que ambos son óxidos no metálicos solubles en agua.

(b) La reacción con hidróxido de sodio es como la reacción resumida por la ecuación 7.16:

$$SeO_2(s) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Na_2SeO_3(ac) + H_2O(l)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción de hexóxido de tetrafósforo con agua.

Respuesta: $P_4O_6(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,H_3PO_3(ac)$.

Metaloides

Los metaloides tienen propiedades intermedias entre las de los metales y las de los no metales. Pueden tener *algunas* propiedades metálicas características pero carecer de otras. Por ejemplo, el silicio *parece* un metal (Figura 7.22 ◄), pero es quebradizo en lugar de maleable y no conduce el calor y la electricidad tan bien como los metales. Los compuestos de metaloides pueden tener características de los compuestos metálicos o no metálicos, según el compuesto específico.

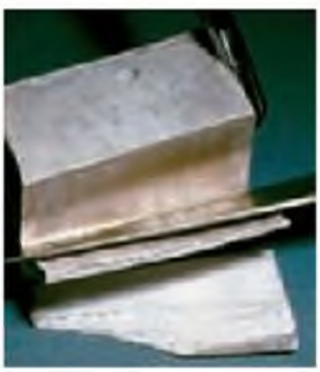
Varios metaloides, en especial el silicio, son semiconductores eléctricos y son los principales elementos utilizados en la fabricación de circuitos integrados y chips de computadoras. Una de las razones por la que los metaloides como el silicio pueden utilizarse en circuitos integrados es el hecho de que su conductividad eléctrica es intermedia entre los metales y los no metales. El silicio muy puro es un aislante eléctrico, pero su conductividad puede aumentar considerablemente por la adición de impurezas específicas (dopantes). Esta modificación proporciona un mecanismo para controlar la conductividad eléctrica a través del manejo de la composición química. Retomaremos este tema en el capítulo 12.

▲ **Figura 7.22 Silicio elemental.** El silicio es un ejemplo de un metaloide. Aunque parece un metal, el silicio es quebradizo y no es un buen conductor del calor y la electricidad, comparado con los metales. Cristales grandes de silicio son cortados en obleas delgadas para utilizarlas en circuitos integrados.

7.7 TENDENCIAS DE GRUPO DE LOS METALES ACTIVOS

Nuestra explicación sobre radio atómico, energía de ionización, afinidad electrónica y carácter metálico nos da una idea de la forma en que podemos utilizar la tabla periódica para organizar y recordar hechos. Como hemos visto, los elementos de un grupo poseen similitudes generales. Sin embargo, también existen tendencias cuando nos movemos a través de un grupo. En esta sección utilizaremos la tabla periódica y nuestro conocimiento sobre configuraciones electrónicas para analizar la química de los **metales alcalinos** (Grupo 1A) y de los **metales alcalinotérreos** (Grupo 2A).

▼ **Figura 7.23 Metales alcalinos.** El sodio y los demás metales alcalinos son lo suficientemente blandos para cortarlos con una navaja. La superficie metálica brillante rápidamente se opaca cuando el metal reacciona con el oxígeno del aire.



Grupo 1A: los metales alcalinos

Los metales alcalinos son sólidos metálicos blandos (Figura 7.23 ◄). Todos tienen propiedades metálicas características como brillo metálico plateado y altas conductividades térmicas y eléctricas. El nombre *alcalino* proviene de la palabra árabe que significa "cenizas". Muchos compuestos del sodio y el potasio, dos metales alcalinos, fueron aislados de las cenizas de la madera por los primeros químicos.

TABLA 7.4 ■ Algunas propiedades de los metales alcalinos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm^3)	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Litio	$[He]2s^1$	181	0.53	1.34	520
Sodio	$[Ne]3s^1$	98	0.97	1.54	496
Potasio	$[Ar]4s^1$	63	0.86	1.96	419
Rubidio	$[Kr]5s^1$	39	1.53	2.11	403
Cesio	$[Xe]6s^1$	28	1.88	2.25	376

El sodio y el potasio son relativamente abundantes en la corteza terrestre, en el agua de mar y en los sistemas biológicos. Todos tenemos iones sodio en nuestro cuerpo. Sin embargo, ingerir demasiado sodio puede ocasionar una elevación de la presión sanguínea. El potasio también es predominante en nuestro cuerpo; una persona de 140 libras contiene aproximadamente 130 g de potasio, en forma de iones K^+ en los fluidos intracelulares. Las plantas necesitan al potasio para crecer y desarrollarse (Figura 7.24 ▶).

▲ **Figura 7.24 Elementos en los fertilizantes.** Los fertilizantes contienen grandes cantidades de potasio, fósforo y nitrógeno para satisfacer las necesidades de las plantas en crecimiento.

Algunas de las propiedades físicas y químicas de los metales alcalinos aparecen en la tabla 7.4 ▲. Los elementos tienen densidades y puntos de fusión bajos, y estas propiedades varían de forma bastante regular de acuerdo con el aumento en el número atómico. También podemos ver algunas de las tendencias usuales cuando descendemos por el grupo, como el aumento del radio atómico y la disminución de la primera energía de ionización. En cada periodo de la tabla periódica, los metales alcalinos tienen el valor más bajo de I_1 (Figura 7.11), lo cual refleja la relativa facilidad con la que puede eliminarse su electrón externo *s*. Como resultado, los metales alcalinos son muy reactivos, ya que pierden con facilidad un electrón para formar iones con carga 1+. ∞ (Sección 4.4)

Los metales alcalinos sólo se presentan en la naturaleza como compuestos. Los metales se combinan directamente con la mayoría de los no metales. Por ejemplo, reaccionan con el hidrógeno para formar hidruros y con el azufre para formar sulfuros:

$$2\,M(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,MH(s) \qquad [7.17]$$

$$2\,M(s) + S(s) \longrightarrow M_2S(s) \qquad [7.18]$$

El símbolo M de las ecuaciones 7.17 y 7.18 representa cualquiera de los metales alcalinos. En los hidruros de los metales alcalinos (LiH, NaH, y así sucesivamente), el hidrógeno se presenta como H^-, conocido como **ion hidruro**. Este ion, el cual es un átomo de hidrógeno que ha *ganado* un electrón, es diferente del ion hidrógeno, H^+, que se forma cuando un átomo de hidrógeno *pierde* su electrón.

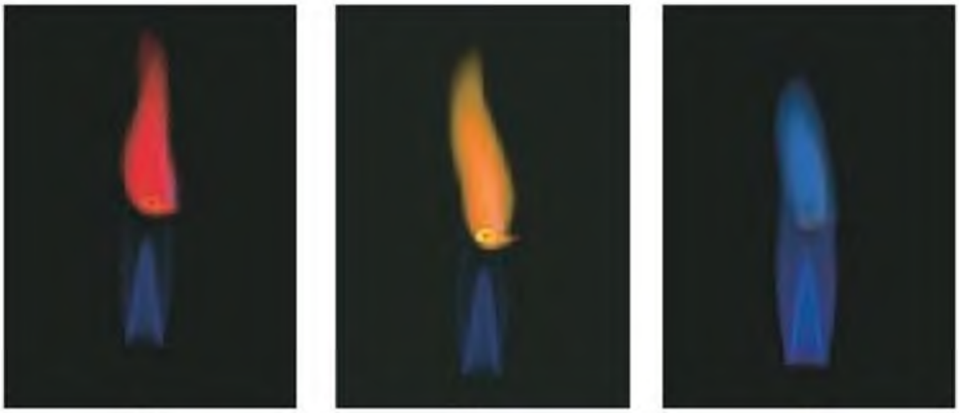
Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con agua, para producir gas hidrógeno y una disolución de hidróxido de un metal alcalino:

$$2\,M(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,MOH(ac) + H_2(g) \qquad [7.19]$$

Estas reacciones son muy exotérmicas. En muchos casos se genera suficiente calor para encender el H_2 y producir fuego o, en algunas ocasiones, incluso una explosión (Figura 7.25 ▼). Esta reacción es más violenta en el caso de los miembros

(a) (b) (c)

◀ **Figura 7.25 Los metales alcalinos reaccionan vigorosamente con agua.** (a) La reacción del litio se hace evidente por el burbujeo del gas hidrógeno que libera. (b) La reacción del sodio es más rápida y es tan exotérmica que el gas hidrógeno producido arde en el aire. (c) El potasio reacciona casi de manera explosiva.



(a) (b) (c)

▶ **Figura 7.26 Prueba a la flama.** (a) Li (rojo carmesí), (b) Na (amarillo) y (c) K (lila).

más pesados del grupo, lo que es congruente con la menor fuerza con que retienen su único electrón de valencia.

Las reacciones entre los metales alcalinos y el oxígeno son más complejas. Cuando el oxígeno reacciona con metales, por lo general se forman óxidos metálicos, los cuales contienen el ion O^{2-}. De hecho, el litio muestra esta reactividad:

$$4\,Li(s) + O_2(g) \longrightarrow \underset{\text{óxido de litio}}{2\,Li_2O(s)} \quad [7.20]$$

Cuando se disuelven en agua, el Li_2O y otros óxidos metálicos solubles reaccionan con agua para formar iones hidróxido a partir de la reacción de iones O^{2-} con H_2O (Ecuación 7.11).

En contraste, los demás metales alcalinos reaccionan con oxígeno para formar *peróxidos* metálicos, los cuales contienen el ion $O_2{}^{2-}$. Por ejemplo, el sodio forma peróxido de sodio, Na_2O_2.

$$2\,Na(s) + O_2(g) \longrightarrow \underset{\text{peróxido de sodio}}{Na_2O_2(s)} \quad [7.21]$$

El potasio, el rubidio y el cesio también forman compuestos que contienen el ion $O_2{}^-$, al que llamamos *ion superóxido*. Por ejemplo, el potasio forma superóxido de potasio, KO_2:

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow \underset{\text{superóxido de potasio}}{KO_2(s)} \quad [7.22]$$

Debe saber que las reacciones que muestran las ecuaciones 7.21 y 7.22 son de cierto modo sorprendentes; en la mayoría de los casos, la reacción de oxígeno con un metal forma el óxido metálico.

Como es evidente en las ecuaciones 7.19 a 7.22, los metales alcalinos son extremadamente reactivos frente al agua y el oxígeno. Debido a esto, los metales se almacenan sumergidos en un hidrocarburo líquido, como el aceite mineral o el queroseno.

Aunque los iones de metales alcalinos son incoloros, cada uno emite un color característico cuando se coloca en una flama (Figura 7.26 ▲). Los iones de metales alcalinos se reducen a átomos metálicos gaseosos en la región central de la flama. La elevada temperatura de la flama excita entonces al electrón de valencia hacia un orbital de mayor energía, ocasionando que el átomo se encuentre en un estado excitado. Después el átomo emite energía en forma de luz visible cuando el electrón regresa al orbital de menor energía, y el átomo regresa a su estado basal. Por ejemplo, el sodio produce una flama amarilla debido a la emisión a 589 nm. Esta longitud de onda se produce cuando el electrón de valencia excitado cae de la subcapa $3p$ a la subcapa de menor energía $3s$. La emisión amarilla característica del sodio es la base para las lámparas de vapor de sodio (Figura 7.27 ◀).

▲ **Figura 7.27 Luz proveniente del sodio.** Las lámparas de vapor de sodio, las cuales se utilizan en alumbrado comercial y de carreteras, tienen un brillo amarillo que se debe a la emisión de los átomos de sodio excitados.

PIÉNSELO UN POCO

El cesio metálico tiende a ser el más reactivo de los metales alcalinos estables (el francio, elemento número 87, es radiactivo y aún no se ha estudiado a profundidad). ¿Cuál de las propiedades *atómicas* del Cs es la más responsable de su gran reactividad?

EJERCICIO RESUELTO 7.10 | **Reacciones de un metal alcalino**

Escriba una ecuación balanceada que prediga la reacción del cesio metálico con **(a)** $Cl_2(g)$, **(b)** $H_2O(l)$, **(c)** $H_2(g)$.

SOLUCIÓN

Análisis y estrategia: El cesio es un metal alcalino (número atómico 55). Por lo tanto esperamos que su química sea dominada por la oxidación del metal a iones Cs^+. Además, vemos que el Cs está muy abajo en la tabla periódica, lo que significa que estará entre los más activos de todos los metales y que, probablemente, reaccionará con las tres sustancias listadas.

Resolución: La reacción entre el Cs y el Cl_2 es una sencilla reacción de combinación entre los dos elementos, un metal y un no metal, para formar el compuesto iónico CsCl:

$$2\,Cs(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,CsCl(s)$$

Por analogía con las ecuaciones 7.19 y 7.17, respectivamente, predecimos las reacciones del cesio con el agua y el hidrógeno, como se muestra a continuación:

$$2\,Cs(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,CsOH(ac) + H_2(g)$$
$$2\,Cs(s) + H_2(g) \longrightarrow 2\,CsH(s)$$

Las tres reacciones son del tipo óxido-reducción donde el cesio forma un ion Cs^+ en el producto. Los iones cloruro (Cl^-), hidróxido (OH^-) e hidruro (H^-) son iones 1−, lo que significa que los productos finales tienen una estequiometría 1:1 con el Cs^+.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre el metal potasio y el azufre elemental.
Respuesta: $2\,K(s) + S(s) \longrightarrow K_2S(s)$.

Grupo 2A: los metales alcalinotérreos

Al igual que los metales alcalinos, todos los elementos del grupo 2A son sólidos a temperatura ambiente y tienen propiedades metálicas típicas, algunas de las cuales se presentan en la tabla 7.5▼. En comparación con los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos son más duros y más densos, y funden a temperaturas más elevadas.

Las primeras energías de ionización de los elementos alcalinotérreos son bajas, pero no son tan bajas como las de los metales alcalinos. Como consecuencia, los metales alcalinotérreos son menos reactivos que sus vecinos los metales alcalinos. Como vimos en la sección 7.4, la facilidad con la que los elementos pierden electrones disminuye cuando nos movemos a través de la tabla periódica de izquierda a derecha, y aumenta cuando descendemos un grupo. Por lo tanto, el berilio y el magnesio, los miembros más ligeros de los metales alcalinotérreos, son los menos reactivos.

La tendencia de reactividad creciente dentro del grupo se manifiesta por la forma en que los metales alcalinotérreos se comportan en presencia del agua. El berilio no reacciona con el agua ni con el vapor de agua, ni siquiera cuando se le calienta al rojo vivo. El magnesio reacciona lentamente con agua líquida y más fácilmente con vapor de agua para formar óxido de magnesio e hidrógeno:

$$Mg(s) + H_2O(g) \longrightarrow MgO(s) + H_2(g) \qquad [7.23]$$

El calcio y los elementos que se encuentran debajo de él reaccionan fácilmente con el agua a temperatura ambiente (aunque con más lentitud que los metales

TABLA 7.5 ■ Algunas propiedades de los metales alcalinotérreos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad (g/cm^3)	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Berilio	$[He]2s^2$	1287	1.85	0.90	899
Magnesio	$[Ne]3s^2$	650	1.74	1.30	738
Calcio	$[Ar]4s^2$	842	1.55	1.74	590
Estroncio	$[Kr]5s^2$	777	2.63	1.92	549
Bario	$[Xe]6s^2$	727	3.51	1.98	503

La química y la vida EL INCREÍBLE DESARROLLO DE LOS FÁRMACOS CON LITIO

Los iones de los metales alcalinos tienden a desempeñar una función poco interesante en la mayoría de las reacciones de la química general. Como vimos en la sección 4.2, todas las sales de los iones de los metales alcalinos son solubles, y los iones son espectadores en la mayoría de las reacciones acuosas (con excepción de las que involucran metales alcalinos en su forma elemental, como en las ecuaciones 7.17 a 7.22). Sin embargo, los iones de los metales alcalinos desempeñan una función importante en la fisiología humana. Por ejemplo, los iones sodio y potasio son los componentes principales del plasma sanguíneo y del fluido intracelular, respectivamente, en concentraciones promedio de 0.1 *M*. Estos electrolitos actúan como portadores de cargas vitales en la función celular normal. En el capítulo 20 veremos que estos iones también son dos de los iones principales involucrados en la regulación del corazón.

En contraste, el ion litio (Li^+) no tiene una función conocida en la fisiología humana normal. Sin embargo, desde el descubrimiento del litio en 1817, se ha pensado que las sales de este elemento poseen poderes curativos casi místicos. Incluso hay afirmaciones de que los iones litio eran un componente en las fórmulas de la "fuente de la juventud" antiguas. En 1927, C.L. Grigg comenzó a comercializar un refresco que contenía litio. El original pero extenso nombre de la bebida era "Bib-Label Lithiated Lemon-Lime Soda", el cual pronto se cambió al más sencillo y conocido nombre Seven Up® (Figura 7.28 ▸).

Debido a las preocupaciones que sentía la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés, Food and Drug Administration), se eliminó el litio del Seven Up®, a principios de la década de 1950. Casi al mismo tiempo, los psiquiatras descubrieron que el ion litio tiene un efecto terapéutico notable sobre el desorden mental conocido como *desorden afectivo bipolar*, o *enfermedad maniaco-depresiva*. Más de 1 millón de estadounidenses padecen esta psicosis, con la que experimentan cambios de ánimo severos, desde una depresión profunda hasta euforia maniaca. El ion litio aminora estos cambios de ánimo y permite a los pacientes bipolares funcionar de forma más efectiva en la vida diaria.

La acción antipsicótica del Li^+ se descubrió por accidente a finales de la década de 1940 por el psiquiatra australiano John Cade cuando investigaba el uso del ácido úrico, un componente de la orina, para tratar la enfermedad maniaco-depresiva. Él administró el ácido a animales maniacos de laboratorio en la forma de su sal más soluble, urato de litio, y descubrió que muchos de los síntomas maniacos parecían desaparecer. Estudios posteriores mostraron que el ácido úrico no desempeña ninguna función en los efectos terapéuticos observados; en cambio, los aparentemente inocuos iones Li^+, eran los responsables. Debido a que una sobredosis de litio puede ocasionar severos efectos secundarios en los humanos, incluyendo mal funcionamiento en los riñones y la muerte, las sales de litio no fueron aprobadas como fármacos antipsicóticos para su consumo en humanos hasta 1970. En la actualidad, el Li^+ se administra usualmente de manera oral en la forma de Li_2CO_3, el cual es el componente activo de los fármacos prescritos como Eskalith®. Los fármacos con litio son efectivos en alrededor del 70% de los pacientes bipolares que lo toman.

En esta época de diseño de fármacos avanzados y biotecnología, el sencillo ion litio sigue siendo el tratamiento más efectivo para este desorden psicológico destructivo. Es sorprendente que a pesar de la investigaciones intensas, los científicos aún no comprenden por completo la acción bioquímica del litio que da lugar a sus efectos terapéuticos. Debido a sus similitudes con el ion Na^+, el ion Li^+ se incorpora al plasma sanguíneo, donde puede afectar el comportamien- to de las células nerviosas y musculares. El ion Li^+ tiene un radio más pequeño que el ion Na^+ (Figura 7.8), por lo que su interacción con las moléculas de las células es de alguna manera distinta. Otros estudios indican que el Li^+ altera la función de ciertos neurotransmisores, lo cual podría ocasionar su efectividad como fármaco antipsicótico.

▲ **Figura 7.28 No más litio.** La bebida Seven Up® contenía en un principio citrato de litio, la sal de litio del ácido cítrico. Se aseguraba que el litio daba a la bebida beneficios para la salud, incluyendo " una abundancia de energía, entusiasmo, cutis más claro, cabello lustroso y ojos brillantes!" El litio se elimino de la bebida a principios de la década de 1950, casi al mismo tiempo en que se descubrió la acción antipsicótica del Li^+.

---

alcalinos inmediatos a ellos en la tabla periódica), como muestra la figura 7.29 ◂. Por ejemplo, la reacción entre el calcio y el agua es

$$Ca(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + H_2(g) \quad [7.24]$$

▲ **Figura 7.29 Disolución de calcio elemental.** El metal calcio reacciona con el agua para formar gas hidrógeno e hidróxido de calcio acuoso, $Ca(OH)_2(ac)$.

Las reacciones representadas en las ecuaciones 7.23 y 7.24 ilustran el patrón dominante en la reactividad de los elementos alcalinotérreos: tienden a perder sus dos electrones externos *s*, y a formar iones 2+. Por ejemplo, el magnesio reacciona con cloro a temperatura ambiente para formar $MgCl_2$ y arde en el aire con un brillo deslumbrante en aire para producir MgO (Figura 3.5):

$$Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s) \quad [7.25]$$

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s) \quad [7.26]$$

En presencia de O_2, el metal magnesio está protegido de muchas sustancias químicas por un delgado recubrimiento superficial de MgO insoluble en agua. Por lo tanto, aun cuando el Mg se encuentra en una posición elevada de la serie de actividad ∞ (Sección 4.4), puede incorporarse en aleaciones estructurales ligeras que se utilizan en, por ejemplo, ruedas de automóviles. Los metales alcalinotérreos más pesados (Ca, Sr y Ba) son incluso más reactivos que el magnesio con los no metales.

Los iones alcalinotérreos más pesados emiten colores característicos cuando se calientan en una flama de alta temperatura. La flama producida por el calcio es de color rojo ladrillo, la del estroncio es rojo carmesí y la del bario es verde. Las sales de estroncio producen el color rojo brillante de los fuegos artificiales, y las sales de bario producen el color verde (Figura 7.30 ▶).

Tanto el magnesio como el calcio son esenciales para los organismos vivos (Figura 2.24). El calcio es muy importante para el crecimiento y el mantenimiento de huesos y dientes (Figura 7.31 ▶). En los humanos, el 99% del calcio se encuentra en el sistema óseo.

◀ **Figura 7.30 Despliegue de fuegos artificiales.** Los colores en el despliegue de los fuegos artificiales se originan por las emisiones características de los elementos, incluyendo los alcalinotérreos. En esta imagen el color rojo carmesí proviene del estroncio, mientras que el color verde proviene del bario.

▲ **Figura 7.31 El calcio en el cuerpo.** Esta fotografía de rayos X muestra la estructura ósea de la mano humana. El mineral principal en los huesos y los dientes es la hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$, en la cual el calcio está presente como Ca^{2+}.

PIÉNSELO UN POCO

Con frecuencia, el carbonato de calcio, $CaCO_3$, se usa como suplemento del calcio dietario para la salud de los huesos. Aunque el $CaCO_3(s)$ es insoluble en agua (Tabla 4.1), se puede tomar oralmente para permitir la liberación de los iones de $Ca^2(ac)$ al sistema muscular-óseo. ¿Por qué es éste el caso? [*Sugerencia*: recuerde las reacciones de los carbonatos metálicos que explicamos en la sección 4.3].

7.8 TENDENCIAS DE GRUPO DE NO METALES SELECTOS

Hidrógeno

El hidrógeno, el primer elemento de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica $1s^1$ y, por esta razón, su posición usual en la tabla periódica es arriba de los metales alcalinos. Sin embargo, el hidrógeno en realidad no pertenece a ningún grupo en particular. A diferencia de los metales alcalinos, el hidrógeno es un no metal que se presenta como un gas diatómico incoloro, $H_2(g)$, en casi todas las condiciones. No obstante, el hidrógeno puede ser metálico bajo presiones inmensas. Por ejemplo, se cree que el interior de los planetas Júpiter y Saturno consiste en un centro denso de roca y hielo rodeado por una gruesa capa de hidrógeno metálico. A su vez, el hidrógeno metálico está rodeado por una capa de hidrógeno molecular líquido que se transforma gradualmente en una mezcla de hidrógeno y helio gaseosos al acercarse cada vez más a la superficie. La misión del satélite Cassini-Huygens, lanzado en 1997, ha proporcionado una gran cantidad de información nueva respecto a Saturno y a su luna más grande, Titán, incluyendo sus composiciones químicas. La nave espacial orbitó por completo con éxito alrededor de Saturno en junio del 2004, y en enero del 2005 la prueba espacial Huygens descendió hacia la atmósfera de Titán (Figura 7.32 ▶).

▲ **Figura 7.32 Exploración de Saturno.** Esta vista panorámica de Saturno fue tomada desde la nave espacial Cassini. Desde esta perspectiva, Saturno protege a la nave espacial del brillo cegador del Sol.

Debido a la completa ausencia de protección nuclear de su único electrón, la energía de ionización del hidrógeno, 1312 kJ/mol, es más del doble que la de cualquier metal alcalino (Figura 7.11). De hecho, la energía de ionización del hidrógeno se compara con los valores I_1 de otros no metales, tales como el oxígeno y el cloro. Como resultado, el hidrógeno no pierde su electrón de valencia tan fácilmente como los metales alcalinos. Mientras que los metales alcalinos ceden con facilidad su electrón de valencia a los no metales para formar compuestos iónicos, el hidrógeno comparte su electrón con los no metales y de esta manera forma compuestos moleculares. La reacción entre el hidrógeno y los no metales puede ser bastante exotérmica, como se hace evidente en la reacción de combustión entre el hidrógeno y el oxígeno para formar agua (Figura 5.13):

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -571.7\ \text{kJ} \qquad [7.27]$$

También hemos visto (Ecuación 7.17) que el hidrógeno reacciona con metales activos para formar hidruros metálicos sólidos que contienen al ion hidruro, H^-. El hecho de que el hidrógeno puede ganar un electrón, ilustra que en realidad no es un miembro de la familia de los metales alcalinos. De hecho, en términos de la reactividad química, el hidrógeno tiene más parecido con los halógenos (Grupo 7A) que con los metales alcalinos.

Además de su habilidad para formar enlaces covalentes e hidruros metálicos, quizá la característica más importante del hidrógeno es su habilidad para perder su electrón y formar un catión. De hecho, la química acuosa del hidrógeno es dominada por el ion $H^+(ac)$, el cual vimos por primera vez en el capítulo 4. ∞ (Sección 4.1) En el capítulo 16 estudiaremos con mayor detalle este importante ion.

Grupo 6A: el grupo del oxígeno

Al recorrer hacia abajo el grupo 6A, existe un cambio de carácter no metálico a metálico (Figura 7.15). El oxígeno, el azufre y el selenio son no metales típicos. El telurio tiene algunas propiedades metálicas y se clasifica como un metaloide. El polonio, que es radiactivo y muy raro, es un metal.

El oxígeno a temperatura ambiente es un gas incoloro; todos los demás miembros del grupo 6A son sólidos. Algunas de las propiedades físicas de los elementos del grupo 6A aparecen en la tabla 7.6 ▼.

Como vimos en la sección 2.6, el oxígeno se encuentra en dos formas moleculares, O_2 y O_3. La forma O_2 es la más común. Por lo general las personas se refieren a O_2 cuando dicen "oxígeno", aunque el nombre *dioxígeno* es más descriptivo. A la forma O_3 se le llama **ozono**. Las dos formas del oxígeno son ejemplos de *alótropos*. Los alótropos son formas diferentes del mismo elemento en el mismo estado (en este caso, ambas formas son gases). Cerca de 21% del aire seco consta de moléculas de O_2. El ozono está presente en cantidades muy pequeñas en la atmósfera superior y en el aire contaminado. También se forma a partir de O_2 en descargas eléctricas, tales como las tormentas eléctricas.

$$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g) \qquad \Delta H^\circ = 284.6\text{ kJ} \qquad [7.28]$$

Esta reacción es extremadamente endotérmica, lo que nos indica que el O_3 es menos estable que el O_2.

Es interesante considerar las diferencias en las propiedades físicas y químicas de los alótropos de oxígeno. Aunque tanto el O_2 como el O_3 son incoloros y por lo tanto no absorben luz visible; el O_3 absorbe ciertas longitudes de onda de luz ultravioleta que el O_2 no absorbe. Debido a esa diferencia, es benéfica la presencia del ozono en la atmósfera superior, ya que filtra la luz UV dañina. ∞ (Sección 18.3) El ozono y el dioxígeno tienen también propiedades químicas diferentes. El ozono, el cual tiene un olor acre, es un poderoso agente oxidante. Debido a esta propiedad, en ocasiones se adiciona ozono al agua para matar a las bacterias, o es utilizado en bajos niveles para purificar el aire. Sin embargo, la reactividad del ozono también hace que su presencia en el aire contaminado cerca de la superficie de la Tierra sea perjudicial para la salud de los humanos.

El oxígeno tiene una gran tendencia a atraer electrones de otros elementos (para *oxidarlos*). El oxígeno en combinación con un metal casi siempre está presente como ion óxido, O^{2-}. Este ion tiene una configuración electrónica de gas noble y es muy estable. Como muestra la ecuación 7.27, la formación de óxidos no metálicos es con frecuencia también muy exotérmica y, por lo tanto, favorable energéticamente.

TABLA 7.6 ■ Algunas propiedades de los elementos del grupo 6A

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Oxígeno	$[He]2s^22p^4$	−218	1.43 g/L	0.73	1314
Azufre	$[Ne]3s^23p^4$	115	1.96 g/cm^3	1.02	1000
Selenio	$[Ar]3d^{10}4s^2\,4p^4$	221	4.82 g/cm^3	1.16	941
Telurio	$[Kr]4d^{10}\,5s^2\,5p^4$	450	6.24 g/cm^3	1.35	869
Polonio	$[Xe]4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^4$	254	9.20 g/cm^3	—	812

En nuestra explicación de los metales alcalinos, mencionamos dos aniones del oxígeno menos comunes, el ion peróxido (O_2^{2-}) y el ion superóxido (O_2^-). Con frecuencia, los compuestos de estos iones reaccionan con ellos mismos para producir un óxido y O_2. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno acuoso, H_2O_2, se descompone lentamente en agua y O_2 a temperatura ambiente.

$$2\,H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -196.1 \text{ kJ} \qquad [7.29]$$

Por esta razón, las botellas de peróxido de hidrógeno acuoso están selladas con tapas que pueden liberar el $O_2(g)$ producido antes de que la presión dentro de la botella sea demasiado grande (Figura 7.33 ►).

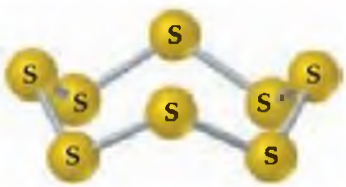
▲ Figura 7.33 **Disolución de peróxido de hidrógeno.** Las botellas de este antiséptico común están selladas con tapas que permiten liberar de la botella cualquier exceso de presión creada por el $O_2(g)$. Con frecuencia, el peróxido de hidrógeno se almacena en botellas de color oscuro u opaco para disminuir al mínimo su exposición a la luz, la cual acelera su descomposición.

Después del oxígeno, el miembro más importante del grupo 6A es el azufre. Este elemento también existe en diversas formas alotrópicas, de las cuales la más común y estable es el sólido amarillo cuya fórmula molecular es S_8. Esta molécula consiste en un anillo con ocho miembros de átomos de azufre, como aparece en la figura 7.34 ▼. Aun cuando el azufre sólido consta de anillos S_8, por lo general, en las ecuaciones químicas se escribe simplemente como S(*s*) para simplificar los coeficientes estequiométricos.

Al igual que el oxígeno, el azufre tiende a ganar electrones de otros elementos para formar sulfuros, los cuales contienen el ion S^{2-}. De hecho, casi todo el azufre presente en la naturaleza se encuentra en forma de sulfuros metálicos. El azufre se ubica debajo del oxígeno en la tabla periódica, y la tendencia del azufre para formar aniones sulfuro no es tan grande como la del oxígeno para formar iones óxido. Como resultado, la química del azufre es más compleja que la del oxígeno. De hecho, el azufre y sus compuestos (incluso aquellos que se encuentran en la hulla y el petróleo) pueden hacer combustión en presencia del oxígeno. El producto principal es el dióxido de azufre, un contaminante importante:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad [7.30]$$

En el capítulo 18 explicaremos con más detalle los aspectos ambientales de la química del óxido de azufre.



◄ Figura 7.34 **Azufre elemental.** A temperatura ambiente, la forma alotrópica más común del azufre es el anillo de ocho miembros, S_8.

Grupo 7A: los halógenos

A los elementos del grupo 7A se les conoce como **halógenos**, derivado de las palabras griegas *halos* y *gennao* "formadores de sales". Algunas de las propiedades de estos elementos aparecen en la tabla 7.7 ▼. El astato, el cual es extremadamente raro y radiactivo, se omite debido a que muchas de sus propiedades todavía no se conocen.

A diferencia de los elementos del grupo 6A, todos los halógenos son no metales típicos. Sus puntos de fusión y ebullición se incrementan con el aumento del número atómico. El flúor y el cloro son gases a temperatura ambiente, el bromo es un líquido y el yodo es un sólido. Cada elemento consiste en moléculas diatómicas: F_2, Cl_2, Br_2 y I_2. El flúor gaseoso es amarillo pálido; el cloro gaseoso es amarillo verdoso;

TABLA 7.7 ■ Algunas propiedades de los halógenos

Elemento	Configuración electrónica	Punto de fusión (°C)	Densidad	Radio atómico (Å)	I_1 (kJ/mol)
Flúor	$[He]2s^22p^5$	−220	1.69 g/L	0.71	1681
Cloro	$[Ne]3s^23p^5$	−102	3.12 g/L	0.99	1251
Bromo	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	−7.3	3.12 g/cm^3	1.14	1140
Yodo	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	114	4.94 g/cm^3	1.33	1008

La química y la vida LA SANGRE COMO UNA DISOLUCIÓN AMORTIGUADORA

Muchas de las reacciones químicas que se llevan a cabo en los sistemas vivos son extremadamente sensibles al pH. Por ejemplo, numerosas enzimas que catalizan las reacciones bioquímicas importantes, sólo son eficaces en un intervalo muy estrecho de pH. Por esta razón el cuerpo humano mantiene un sistema notablemente complicado de disoluciones amortiguadoras, tanto en las células de los tejidos como en los fluidos que transportan las células. La sangre, el fluido que transporta oxígeno a todas las partes del cuerpo (Figura 17.4 ▶), es uno de los ejemplos más evidentes de la importancia de las disoluciones amortiguadoras en los seres vivos.

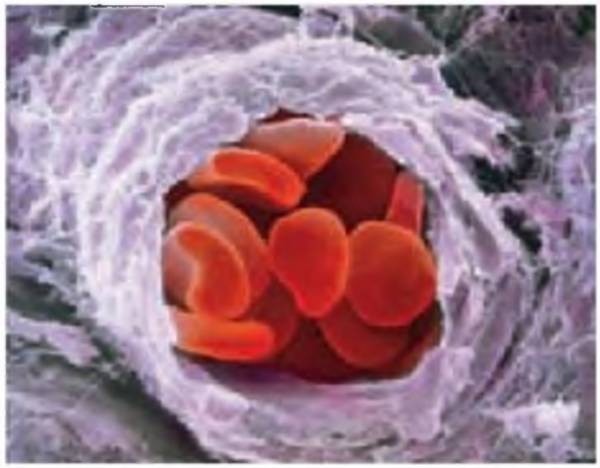
La sangre humana es ligeramente básica, con un pH normal de 7.35 a 7.45. Cualquier desviación de este intervalo normal de pH puede tener efectos muy negativos en la estabilidad de las membranas celulares, las estructuras de las proteínas y en las actividades de las enzimas. Se puede producir la muerte si el pH de la sangre desciende por debajo de 6.8 o se eleva por arriba de 7.8. Cuando el pH desciende por debajo de 7.35, a la condición se le conoce como *acidosis*; cuando se eleva por arriba de 7.45, a la condición se le conoce como *alcalosis*. La acidosis es la tendencia más común, ya que el metabolismo ordinario genera diversos ácidos dentro del cuerpo.

El sistema amortiguador principal que se utiliza para controlar el pH de la sangre es el *sistema amortiguador ácido-carbónico-bicarbonato*. El ácido carbónico (H_2CO_3) y el ion bicarbonato (HCO_3^-) son un par conjugado ácido-base. Además, el ácido carbónico puede descomponerse en dióxido de carbono gaseoso y agua. Los equilibrios importantes en este sistema amortiguador son

$$H^+(ac) + HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + CO_2(g) \qquad [17.10]$$

Varios aspectos de estos equilibrios son notables. Primero, aunque el ácido carbónico es un ácido diprótico, el ion carbonato (CO_3^{2-}) no es importante en este sistema. Segundo, uno de los componentes de este equilibrio, CO_2, es un gas, el cual proporciona un mecanismo para que el cuerpo ajuste los equilibrios. La eliminación de CO_2 a través de la exhalación desplaza los equilibrios hacia la derecha, por lo que se consumen iones H^+. Tercero, el sistema amortiguador de la sangre funciona a un pH de 7.4, el cual está muy alejado del valor de pK_{a1} del H_2CO_3 (6.1 a temperaturas fisiológicas). Para que el sistema amortiguador tenga un pH de 7.4, la relación [base]/[ácido] debe tener un valor de aproximadamente 20. En el plasma sanguíneo normal las concentraciones de HCO_3^- y H_2CO_3 son alrededor de 0.024 *M* y 0.0012 *M*, respectivamente. Como consecuencia, el sistema amortiguador tiene una gran capacidad para neutralizar el ácido adicional, pero una baja capacidad para neutralizar la base adicional.

Los órganos principales que regulan el pH del sistema amortiguador ácido carbónico-bicarbonato son los pulmones y los riñones. Algunos de los receptores del cerebro son sensibles a las concentraciones de H^+ y CO_2 de los fluidos corporales. Cuando se eleva la concentración de CO_2, los equilibrios de la ecuación 17.10 se desplazan hacia la izquierda, lo que da lugar a la formación de más H^+. Los receptores activan un reflejo para que la respiración sea más rápida y profunda, lo que aumenta la velocidad de eliminación de CO_2 de los pulmones y los equilibrios se desplazan otra vez hacia la derecha. Los riñones absorben o liberan H^+ y HCO_3^-; gran parte del ácido en exceso se elimina del cuerpo mediante la orina, la cual en general tiene un pH de 5.0 a 7.0.



▲ **Figura 17.4 Glóbulos rojos.** Electromicrografía de barrido de un grupo de glóbulos rojos que viajan por una pequeña ramificación de una arteria. La sangre es una disolución amortiguadora cuyo pH se mantiene entre 7.35 y 7.45.

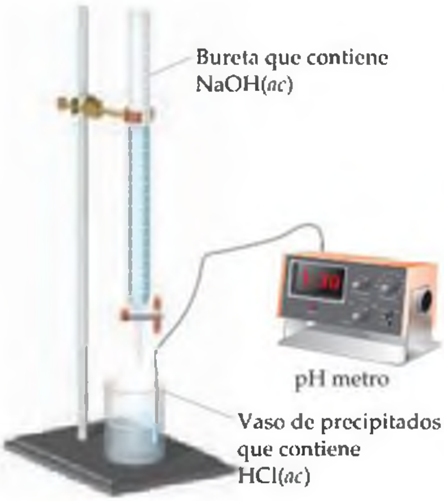
La regulación del pH del plasma sanguíneo se relaciona directamente con el transporte eficaz de O_2 hacia los tejidos corporales. La proteína hemoglobina, la cual se encuentra en los glóbulos rojos, transporta al oxígeno. La hemoglobina (Hb) se une de forma reversible con el H^+ y O_2. Estas dos sustancias compiten por la Hb, lo cual puede representarse de forma aproximada por medio del siguiente equilibrio:

$$HbH^+ + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 + H^+ \qquad [17.11]$$

El oxígeno entra en la sangre a través de los pulmones, de donde pasa al interior de los glóbulos rojos y se une a la Hb. Cuando la sangre llega a un tejido en el que la concentración de O_2 es baja, el equilibrio de la ecuación 17.11 se desplaza hacia la izquierda y el O_2 es liberado. Un aumento en la concentración del ion H^+ (una disminución en el pH de la sangre) también desplaza este equilibrio hacia la izquierda, y aumenta la temperatura.

Durante los periodos de ejercicio extenuante, tres factores colaboran para asegurar el suministro de O_2 a los tejidos activos: (1) conforme se consume el O_2, el equilibrio de la ecuación 17.11 se desplaza hacia la izquierda de acuerdo con el principio de Le Châtelier. (2) El esfuerzo eleva la temperatura del cuerpo y también desplaza el equilibrio hacia la izquierda. (3) El metabolismo produce grandes cantidades de CO_2, el cual desplaza el equilibrio de la ecuación 7.10 hacia la izquierda, y por lo tanto disminuye el pH. Otros ácidos, como el ácido láctico, también se producen durante el ejercicio extenuante cuando los tejidos no disponen de oxígeno suficiente. La disminución del pH desplaza el equilibrio de la hemoglobina hacia la izquierda, y se suministra más O_2. Además, la disminución del pH estimula un aumento en la velocidad de la respiración, lo que provee más O_2 y elimina CO_2. Sin este complicado arreglo, el O_2 de los tejidos se agotaría rápidamente, y éstos ya no podrían continuar activos.

Ejercicios relacionados: 17.29 y 17.90.



▲ **Figura 17.5 Medición del pH durante una titulación.** Conjunto de material típico para utilizar un pH metro en la medición de datos para una curva de titulación. En este caso, por medio de una bureta se adiciona una disolución de NaOH estándar (el titulante) a una disolución de HCl. La disolución de HCl se agita durante la titulación para asegurar que la composición sea uniforme.

17.3 TITULACIONES ÁCIDO-BASE

En la sección 4.6 describimos brevemente las *titulaciones*. En una titulación ácido-base, una disolución que contiene una concentración conocida de una base se adiciona lentamente a un ácido (o el ácido se adiciona a la base). Los indicadores ácido-base pueden utilizarse para señalar el *punto de equivalencia* de una titulación (el punto en el que han reaccionado cantidades estequiométricamente equivalentes de un ácido y una base). De forma alterna se puede utilizar un pH metro para dar seguimiento al progreso de la reacción que produce una **curva de titulación de pH**, una gráfica del pH como una función del volumen del titulante agregado. La forma de la curva de titulación nos permite determinar el punto de equivalencia de la titulación. La curva de titulación también puede utilizarse para seleccionar los indicadores adecuados y para determinar la K_a del ácido débil o la K_b de la base débil que se está titulando.

En la figura 17.5 ◀ aparece un aparato típico para medir el pH durante una titulación. El titulante se agrega a la disolución por medio de una bureta, y el pH se detecta continuamente por medio de un pH metro. Para comprender por qué las curvas de titulación tienen ciertas formas características, analizaremos las curvas de tres tipos de titulación: (1) ácido fuerte-base fuerte, (2) ácido débil-base fuerte y (3) ácido poliprótico-base fuerte. También consideraremos brevemente cómo se relacionan estas curvas con aquellas que involucran a las bases débiles.

PIÉNSELO UN POCO

A partir del conjunto de material y pH metro que se describen en la figura 17.5, ¿el pH aumenta o disminuye conforme se agrega el titulante?

Titulaciones ácido fuerte-base fuerte

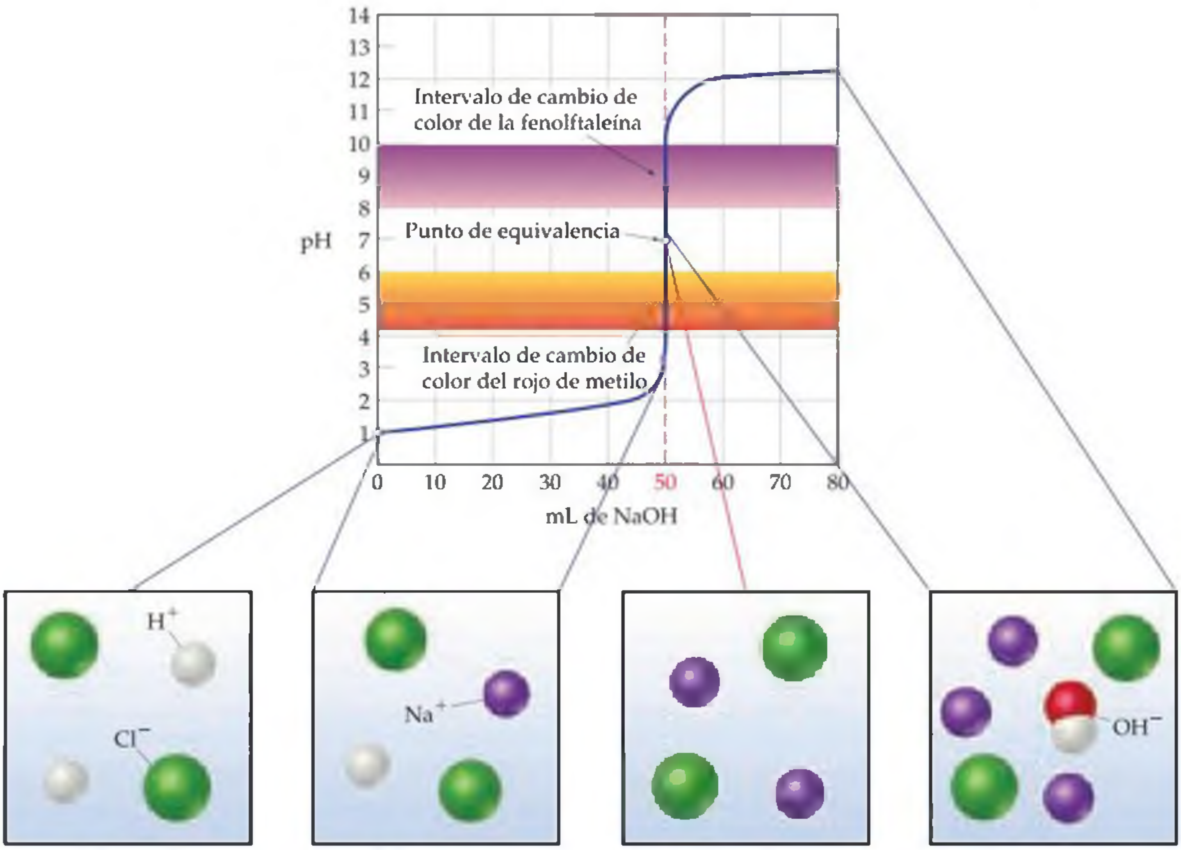
Una curva de titulación producida cuando se agrega una base fuerte a un ácido fuerte tiene la forma general que aparece en la figura 17.6 ▶. Esta curva describe el cambio de pH que ocurre cuando una disolución de NaOH 0.100 *M* se agrega a 50.0 mL de una disolución de HCl 0.100 *M*. El pH puede calcularse en varias etapas de la titulación. Para comprender estos cálculos, dividiremos la curva en cuatro regiones:

1. *El pH inicial (ácido inicial):* el pH de la disolución antes de la adición de cualquier base está determinado por la concentración inicial del ácido fuerte. En el caso de una disolución de HCl 0.100 *M*, $[H^+] = 0.100\ M$, y por lo tanto el $pH = -\log(0.100) = 1.000$. Entonces, el pH inicial es bajo.

2. *Entre el pH inicial y el punto de equivalencia (ácido restante):* conforme se agrega el NaOH, al principio el pH aumenta lentamente y después rápidamente en la cercanía del punto de equivalencia. El pH de la disolución antes del punto de equivalencia está determinado por la concentración del ácido que aún no se ha neutralizado. Este cálculo se ilustra en el Ejercicio resuelto 17.6(a).

3. *El punto de equivalencia:* en el punto de equivalencia un número de moles igual de NaOH y HCl han reaccionado, y dejan sólo una disolución con su sal, NaCl. El pH de la disolución es 7.00, ya que el catión de una base fuerte (en este caso Na^+) y el anión de un ácido fuerte (en este caso Cl^-) no se hidrolizan y por lo tanto no hay un efecto apreciable sobre el pH. (Sección 16.9)

4. *Después del punto de equivalencia (base en exceso):* el pH de la disolución después del punto de equivalencia está determinado por la concentración de NaOH en exceso en la disolución. Este cálculo se ilustra en el Ejercicio resuelto 17.6(b).



▲ **Figura 17.6 Adición de una base fuerte a un ácido fuerte.** Curva de pH para la titulación de 50.0 mL de una disolución 0.100 *M* de un ácido fuerte con una disolución 0.100 *M* de una base fuerte. En este caso, el ácido es HCl y la base NaOH. El pH comienza con un valor bajo característico del ácido y luego aumenta conforme se agrega la base, lo que lo eleva rápido hacia el punto de equivalencia. Tanto la fenolftaleína como el rojo de metilo cambian de color en el punto de equivalencia. (Por cuestiones de claridad, se omitieron las moléculas de agua de los dibujos moleculares).

EJERCICIO RESUELTO 17.6 | Cálculo de pH para una titulación ácido fuerte-base fuerte

Calcule el pH cuando se han agregado las siguientes cantidades de una disolución de NaOH 0.100 *M* a 50.0 mL de una disolución de HCl 0.100 *M*: **(a)** 49.0 mL, **(b)** 51.0 mL.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el pH en dos puntos de la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte. El primer punto se encuentra justo antes del punto de equivalencia, por lo que esperamos que el pH esté determinado por la pequeña cantidad del ácido fuerte que aún no se ha neutralizado. El segundo punto se encuentra justo después del punto de equivalencia, por lo que esperamos que este pH esté determinado por la pequeña cantidad de base fuerte en exceso.

Estrategia: **(a)** Cuando la disolución de NaOH se agrega a la disolución de HCl, el $H^+(ac)$ reacciona con el $OH^-(ac)$ para formar H_2O. Tanto el Na^+ como el Cl^- son iones espectadores y tienen un efecto mínimo sobre el pH. Para determinar el pH de la disolución, primero debemos determinar cuántos moles de H^+ estaban presentes en un principio, y cuántos moles de OH^- se adicionaron. Después calculamos cuántos moles de cada ion quedan después de la reacción de neutralización. Para calcular $[H^+]$, y por consiguiente el pH, también debemos recordar que el volumen de la disolución aumenta conforme adicionamos el titulante, y por lo tanto diluimos la concentración de todos los solutos presentes.

Resolución: El número de moles de H^+ en la disolución original de HCl está dado por el producto del volumen de la disolución (50.0 mL = 0.0500 L) y su molaridad (0.100 *M*):

$$(0.0500 \text{ L disoln})\left(\frac{0.100 \text{ mol H}^+}{1 \text{ L disoln}}\right) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol H}^+$$

Asimismo, el número de moles de OH^- en 49.0 mL de NaOH 0.100 *M* es

$$(0.0490 \text{ L disoln})\left(\frac{0.100 \text{ mol } OH^-}{1 \text{ L disoln}}\right) = 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol } OH^-$$

Como aún no hemos llegado al punto de equivalencia, hay más moles de H^+ presentes que de OH^-. Cada mol de OH^- reaccionará con un mol de H^+. Utilizando la convención que presentamos en el Ejercicio resuelto 17.5, tenemos

	$H^+(ac)$ +	$OH^-(ac)$ ⟶	$H_2O(l)$
Antes de la adición	5.00×10^{-3} mol	0	—
Adición		4.90×10^{-3} mol	
Después de la adición	0.10×10^{-3} mol	0	—

Durante el curso de la titulación, el volumen de la mezcla de reacción aumenta conforme se agrega la disolución de NaOH a la disolución de HCl. Entonces, en este punto de la titulación, el volumen total de las disoluciones es

$$50.0 \text{ mL} + 49.0 \text{ mL} = 99.0 \text{ mL} = 0.0990 \text{ L}$$

Asumimos que el volumen total es la suma de los volúmenes de las disoluciones ácida y básica. Así, la concentración de $H^+(ac)$ es

$$[H^+] = \frac{\text{moles } H^+(ac)}{\text{litros de disoln}} = \frac{0.10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.09900 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-3} \, M$$

El pH correspondiente es igual a

$$-\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$$

Estrategia: **(b)** Procedemos de la misma forma que en el inciso (a), pero ahora pasamos el punto de equivalencia y tenemos más OH^- en la disolución que H^+. Como antes, el número inicial de moles de cada reactivo está determinado por sus volúmenes y concentraciones. El reactivo presente en una cantidad estequiométrica menor (el reactivo limitante) se consume por completo, y queda un exceso de ion hidróxido.

Resolución:

	$H^+(ac)$ +	$OH^-(ac)$ ⟶	$H_2O(l)$
Antes de la adición	5.00×10^{-3} mol	0	—
Adición		5.10×10^{-3} mol	
Después de la adición	0	0.10×10^{-3} mol	—

En este caso el volumen total de la disolución es

$$50.0 \text{ mL} + 51.0 \text{ mL} = 101.0 \text{ mL} = 0.1010 \text{ L}$$

De este modo, la concentración de $OH^-(ac)$ en la disolución es

$$[OH^-] = \frac{\text{moles } OH^-(ac)}{\text{litros de disoln}} = \frac{0.10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.1010 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-3} \, M$$

Entonces, el pOH de la disolución es igual a

$$\text{pOH} = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.00$$

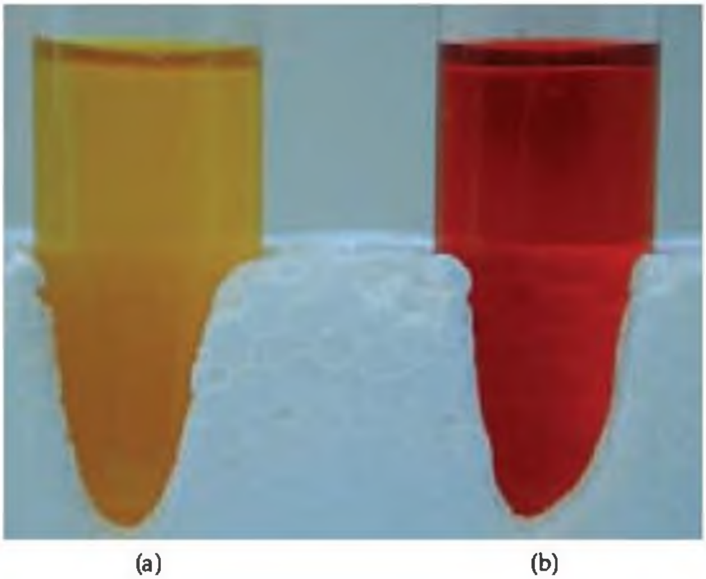
y el pH es igual a

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 3.00 = 11.00$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el pH cuando se han agregado las siguientes cantidades de HNO_3 0.100 *M* a 25.0 mL de una disolución de KOH 0.100 *M*: **(a)** 24.9 mL, **(b)** 25.1 mL.
Respuestas: **(a)** 10.30, **(b)** 3.70.

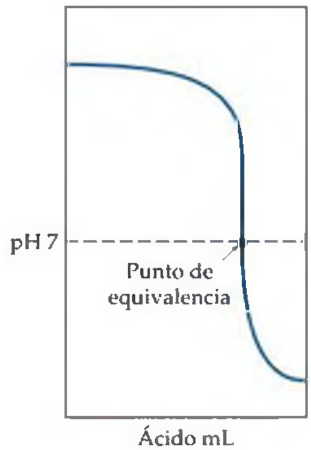
De forma óptima un indicador cambiaría de color en el punto de equivalencia de una titulación, sin embargo, en la práctica eso no es necesario. El pH cambia muy rápido cerca del punto de equivalencia, y en esta región tan sólo una gota del titulante puede cambiar el pH en varias unidades. Entonces, un indicador que inicia y termina su cambio de color en cualquier punto de esta parte de rápida elevación de la curva de titulación nos dará una medida suficientemente exacta del volumen de titulante necesario para alcanzar el punto de equivalencia. Al punto en una titulación en donde el indicador cambia de color se le conoce como *punto final* para diferenciarlo del punto de equivalencia real, el cual se aproxima mucho.



◀ **Figura 17.7 Indicador rojo de metilo.** Cambio en la apariencia de una disolución que contiene el indicador rojo de metilo en el intervalo de pH 4.2 a 6.3. El color básico característico aparece en (a), y el color ácido característico en (b).

En la figura 17.6 observamos que el pH cambia muy rápido de aproximadamente 4 a 10, cerca del punto de equivalencia. En consecuencia, un indicador para esta titulación ácido fuerte-base fuerte puede modificar el color en cualquier punto en este intervalo. La mayoría de las titulaciones ácido fuerte-base fuerte se llevan a cabo utilizando fenolftaleína como indicador (Figura 4.20), debido a que su color cambia mucho en este intervalo. En la figura 16.7 vemos que la fenolftaleína cambia de color en un intervalo de pH 8.3 a 10.0. Existen otros indicadores que también serían satisfactorios, incluyendo el rojo de metilo, el cual cambia de color en un intervalo de pH 4.2 a 6.0 (Figura 17.7 ▲).

La titulación de una disolución de una base fuerte con una disolución de un ácido fuerte produciría una curva análoga de pH en función del ácido agregado. Sin embargo, en este caso el pH sería elevado al comienzo de la titulación y bajo al final de ésta, como muestra la figura 17.8 ▶.



▲ **Figura 17.8 Adición de un ácido fuerte a una base fuerte.** Forma de una curva de pH para la titulación de una base fuerte con un ácido fuerte. El pH comienza con un valor elevado característico de la base y después disminuye conforme se agrega el ácido, descendiendo rápidamente en el punto de equivalencia.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia cuando se agrega HNO_3 0.10 M a una disolución que contiene 0.30 g de KOH?

Titulaciones ácido débil-base fuerte

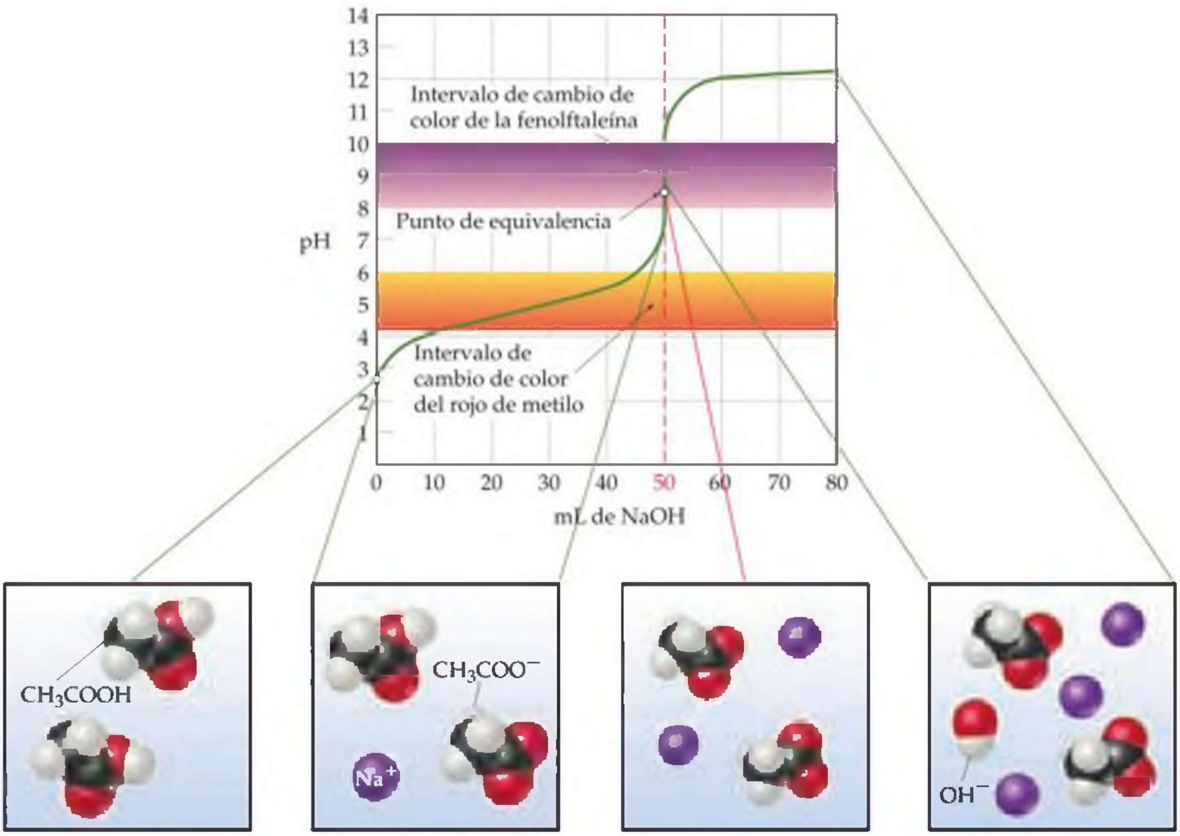
La forma de la curva de titulación de un ácido débil con una base fuerte es muy parecida a la que corresponde a la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte. Por ejemplo, considere la curva de la titulación de 50.0 mL de ácido acético (CH_3COOH) 0.100 M con NaOH 0.100 M que aparece en la figura 17.9 ▼. Podemos calcular el pH en los puntos de esta curva, utilizando los principios que explicamos anteriormente. Como en el caso de la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte, podemos dividir la curva en cuatro regiones:

1. *El pH inicial (ácido inicial)*: utilizamos la K_a del ácido para calcular este pH, como vimos en la sección 16.6. El pH calculado del CH_3COOH 0.100 M es 2.89.
2. *Entre el pH inicial y el punto de equivalencia (mezcla amortiguadora)*: antes de alcanzar al punto de equivalencia, el ácido se está neutralizando y su base conjugada se está formando:

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \quad [17.12]$$

Entonces, la disolución contiene una mezcla de CH_3COOH y CH_3COO^-.

El método que aplicamos para calcular el pH de esta región de la curva de titulación involucra dos etapas principales. Primero consideramos la reacción de neutralización entre el CH_3COOH y el OH^- para determinar las concentraciones de CH_3COOH y CH_3COO^- en la disolución. Después, calculamos el pH

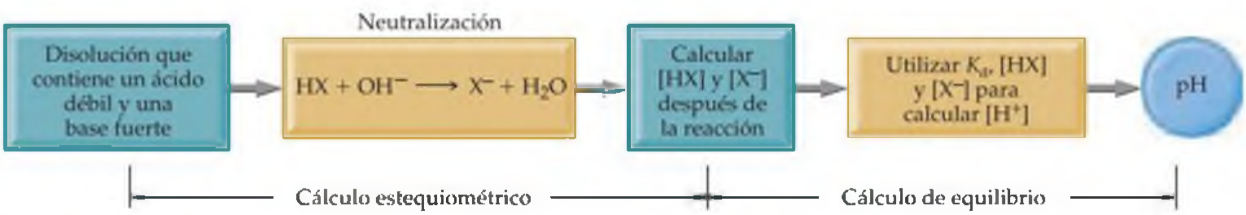


▲ **Figura 17.9 Adición de una base fuerte a un ácido débil.** La curva muestra la variación de pH cuando se agrega una disolución de NaOH 0.100 *M* a 50.0 mL de una disolución de ácido acético 0.100 *M*. La fenolftaleína cambia de color en el punto de equivalencia, pero el rojo de metilo no lo hace (por cuestiones de claridad, se han omitido las moléculas de agua de los dibujos moleculares).

de este par amortiguador utilizando los procedimientos desarrollados en las secciones 17.1 y 17.2. El procedimiento general aparece en el diagrama de la figura 17.10 ▼ y se ilustra en el Ejercicio resuelto 17.7.

3. *El punto de equivalencia*: el punto de equivalencia se alcanza después de agregar 50.0 mL de NaOH 0.100 *M* a los 50.0 mL de CH_3COOH 0.100 *M*. En este punto 5.00×10^{-3} moles de NaOH reaccionan por completo con 5.00×10^{-3} moles de CH_3COOH para formar 5.00×10^{-3} moles de su sal, CH_3COONa. El ion Na^+ de esta sal no tiene un efecto importante sobre el pH. Sin embargo, el ion CH_3COO^- es una base débil, y el pH en el punto de equivalencia es por lo tanto mayor que 7. De hecho, el pH en el punto de equivalencia siempre está por arriba de 7 en una titulación ácido débil-base fuerte, debido a que el anión de la sal formada es una base débil. El procedimiento para calcular el pH de la disolución de una base débil se describió en la sección 16.7 y se ilustra en el Ejercicio resuelto 17.8.
4. *Después del punto de equivalencia (base en exceso)*: en esta región de la curva de titulación, la $[OH^-]$ que proviene de la reacción de CH_3COO^- con agua es insignificante, comparada con la $[OH^-]$ del NaOH en exceso. Así, el pH está determinado por la concentración de OH^- proveniente del NaOH en exceso.

▼ **Figura 17.10 Procedimiento para calcular el pH cuando un ácido débil se neutraliza parcialmente mediante una base fuerte.** Primero considere el efecto de la reacción de neutralización (cálculo estequiométrico). Después determine el pH de la mezcla amortiguadora resultante (cálculo de equilibrio). Se puede utilizar un procedimiento análogo para la adición de un ácido fuerte a una base débil.



Por lo tanto, el método para calcular el pH en esta región es como el que utilizamos en la titulación ácido fuerte-base fuerte del Ejercicio resuelto 17.6(b). Entonces, la adición de 51.0 mL de NaOH 0.100 *M* a 50.0 mL de HCl 0.100 *M* o CH_3COOH 0.100 *M* produce el mismo pH, 11.00. Observe que en las figuras 17.6 y 17.9 las curvas de titulación del ácido fuerte y del ácido débil son iguales después del punto de equivalencia.

EJERCICIO RESUELTO 17.7 | Cálculo del pH en una titulación ácido débil-base fuerte

Cálculo del pH de la disolución formada cuando se agregan 45.0 mL de NaOH 0.100 *M* a 50.0 mL de CH_3COOH 0.100 *M* ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$).

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el pH antes del punto de equivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte.

Estrategia: Primero debemos determinar el número de moles de CH_3COOH y CH_3COO^- que están presentes después de la reacción de neutralización. Después calculamos el pH utilizando la K_a junto con $[CH_3COOH]$ y $[CH_3COO^-]$.

Resolución: *Cálculo estequiométrico*: el producto del volumen y la concentración de cada disolución da el número de moles de cada reactivo presente antes de la neutralización:

$$(0.0500 \text{ L disoln})\left(\frac{0.100 \text{ mol } CH_3COOH}{1 \text{ L disoln}}\right) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol } CH_3COOH$$

$$(0.0450 \text{ L disoln})\left(\frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L disoln}}\right) = 4.50 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

Los 4.50×10^{-3} moles de NaOH consumen 4.50×10^{-3} moles de CH_3COOH:

	$CH_3COOH(ac)$ +	$OH^-(ac)$ ⟶	$CH_3COO^-(ac)$ +	$H_2O(l)$
Antes de la adición	5.00×10^{-3} mol	0	0	—
Adición		4.50×10^{-3} mol		
Después de la adición	0.50×10^{-3} mol	0	4.50×10^{-3} mol	—

El volumen total de la disolución es

$$45.0 \text{ mL} + 50.0 \text{ mL} = 95.0 \text{ mL} = 0.0950 \text{ L}$$

Por lo tanto, las molaridades resultantes del CH_3COOH y CH_3COO^- después de la reacción son

$$[CH_3COOH] = \frac{0.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.0950 \text{ L}} = 0.0053\ M$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{4.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.0950 \text{ L}} = 0.0474\ M$$

Cálculo de equilibrio: el equilibrio entre el CH_3COOH y el CH_3COO^- debe cumplir la expresión de la constante de equilibrio del CH_3COOH

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Al despejar $[H^+]$, obtenemos

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = (1.8 \times 10^{-5}) \times \left(\frac{0.0053}{0.0474}\right) = 2.0 \times 10^{-6}\ M$$

$$pH = -\log(2.0 \times 10^{-6}) = 5.70$$

Comentario: Podríamos también calcular el pH utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Calcule el pH de la disolución que se forma al agregar 10.0 mL de NaOH 0.050 *M* a 40.0 mL de ácido benzoico 0.0250 *M* (C_6H_5COOH, $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$). **(b)** Calcule el pH de la disolución que se forma al agregar 10.0 mL de HCl 0.100 *M* a 20.0 mL de NH_3 0.100 *M*.
Respuestas: **(a)** 4.20, **(b)** 9.26.

EJERCICIO RESUELTO 17.8 | Cálculo del pH en el punto de equivalencia

Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de 50.0 mL de CH_3COOH 0.100 *M* con NaOH 0.100 *M*.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el pH en el punto de equivalencia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte. Como la neutralización de un ácido débil produce su anión, el cual es una base débil, esperamos que el pH en el punto de equivalencia sea mayor que 7.

Estrategia: En el punto de equivalencia, el número inicial de moles de ácido acético será igual al número de moles del ion acetato. Utilizamos el volumen de la disolución en el punto de equivalencia para calcular la concentración del ion acetato. Como el ion acetato es una base débil, podemos calcular el pH utilizando K_b y $[CH_3COO^-]$.

Resolución: El número de moles de ácido acético en la disolución inicial se obtiene a partir del volumen y la molaridad de la disolución:

$$\text{Moles} = M \times L = (0.100\ \text{mol/L})(0.0500\ \text{L}) = 5.00 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ CH_3COOH$$

Por lo tanto, se forman 5.00×10^{-3} mol de CH_3COO^-. Se necesitarán 50.0 mL de NaOH para alcanzar al punto de equivalencia (Figura 17.9). El volumen de esta disolución de sal en el punto de equivalencia es la suma de los volúmenes del ácido y la base, 50.0 mL + 50.0 mL = 100.0 mL. Entonces, la concentración de CH_3COO^- es

$$[CH_3COO^-] = \frac{5.00 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0.1000\ \text{L}} = 0.0500\ M$$

El ion CH_3COO^- es una base débil.

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

La K_b del CH_3COO^- puede calcularse a partir del valor de K_a de su ácido conjugado, $K_b = K_w/K_a = (1.0 \times 10^{-14})/(1.8 \times 10^{-5}) = 5.6 \times 10^{-10}$. Utilizando la expresión de K_b, tenemos

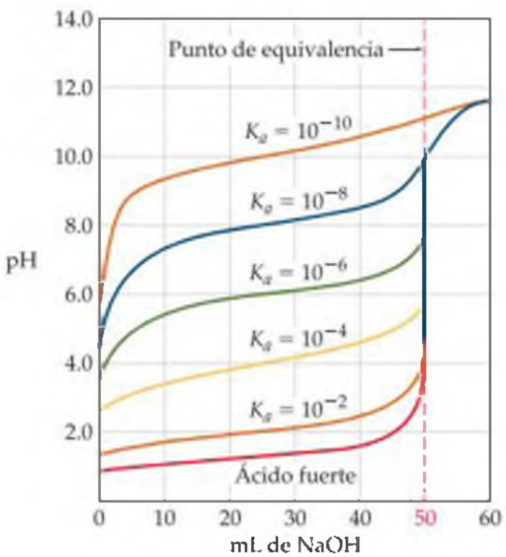
$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{(x)(x)}{0.0500 - x} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Haciendo la aproximación de que $0.0500 - x \simeq 0.0500$ y despejando x, tenemos $x = [OH^-] = 5.3 \times 10^{-6}\ M$, lo que da un pOH = 5.28 y un pH = 8.72.

Comprobación: El pH está por arriba de 7, como esperábamos para la sal de un ácido débil y una base fuerte.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el pH en el punto de equivalencia cuando **(a)** 40.0 mL de ácido benzoico 0.025 M (C_6H_5COOH, $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$) se titulan con NaOH 0.050 M; **(b)** 40.0 mL de NH_3 0.100 M se titulan con HCl 0.100 M.
Respuestas: **(a)** 8.21, **(b)** 5.28.



▲ **Figura 17.11 Efecto de K_a en las curvas de titulación.** Este conjunto de curvas muestra la influencia de la fuerza del ácido (K_a) en la forma de la curva de titulación con NaOH. Cada curva representa la titulación de 50.0 mL de ácido 0.10 M con NaOH 0.10 M. Entre más débil es el ácido, más elevado es el pH inicial y más pequeño el cambio de pH en el punto de equivalencia.

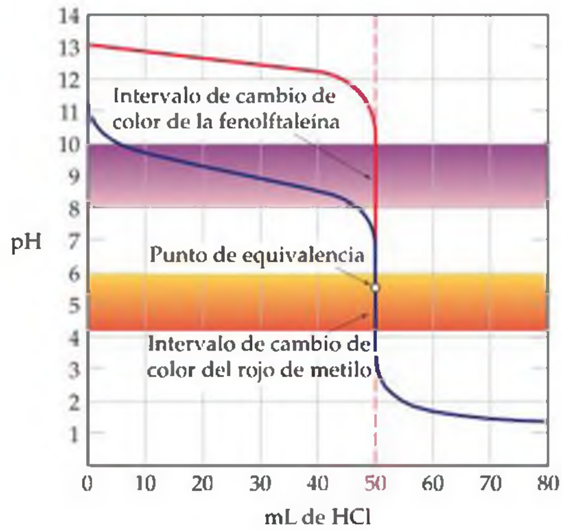
Las curvas de titulación de pH correspondientes a titulaciones ácido débil-base fuerte difieren de aquellas titulaciones ácido fuerte-base fuerte en tres formas notables:

1. La disolución del ácido débil tiene un pH inicial mayor que una disolución de un ácido fuerte de la misma concentración.
2. El cambio de pH en la parte de rápida elevación de la curva cerca del punto de equivalencia es más pequeño en el caso del ácido débil que en el caso del ácido fuerte.
3. En el caso de la titulación ácido débil-base fuerte, el pH en el punto de equivalencia está por arriba de 7.00.

Para ilustrar un poco más estas diferencias, considere la familia de las curvas de titulación que aparece en la figura 17.11 ◄. Observe que el pH inicial aumenta conforme el ácido se vuelve más débil (es decir, conforme K_a se vuelve más pequeña), y que el cambio de pH cerca del punto de equivalencia se vuelve menos marcado. También observe que el pH en el punto de equivalencia aumenta de forma uniforme conforme K_a disminuye. Es prácticamente imposible determinar el punto de equivalencia cuando el pK_a es 10 o mayor, debido a que el cambio de pH es gradual y demasiado pequeño.

Como el cambio de pH cerca del punto de equivalencia se vuelve más pequeño conforme disminuye K_a, la elección del indicador para una titulación ácido débil-base fuerte es más crítica que cuando se trata de una titulación ácido fuerte-base fuerte. Por ejemplo, cuando se titula CH_3COOH 0.100 M ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) con NaOH 0.100 M, como muestra la figura 17.9, el pH aumenta rápido sólo sobre el intervalo de pH de aproximadamente 7 a 10. Por lo tanto, la fenolftaleína es un indicador ideal, ya que cambia de color en un intervalo de pH de entre 8.3 y 10.0, cerca del pH del punto de equivalencia. Sin embargo, el rojo de metilo no es una buena elección, ya que su cambio de color se presenta entre 4.2 y 6.0, lo cual comienza mucho antes de alcanzar el punto de equivalencia.

La titulación de una base débil (como el NH_3 0.100 *M*) con una disolución de un ácido fuerte (como el HCl 0.100 *M*) origina la curva de titulación que aparece en la figura 17.12 ▸. En este ejemplo en particular, el punto de equivalencia ocurre en un pH de 5.28. De este modo, el rojo de metilo sería un indicador ideal, pero la fenolftaleína sería una mala elección.



▲ **Figura 17.12 Adición de un ácido fuerte a una base débil.** La curva azul muestra el pH en función del volumen de HCl adicionado en la titulación de 50.0 mL de amoniaco 0.10 *M* (base débil) con HCl 0.10 *M*. La curva roja muestra el pH en función del ácido adicionado para la titulación de NaOH 0.10 *M* (base fuerte). Tanto la fenolftaleína como el rojo de metilo cambian de color en el punto de equivalencia de la titulación de la base fuerte. La fenolftaleína cambia de color antes del punto de equivalencia en la titulación de la base débil.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué la elección de un indicador resulta más crucial en el caso de una titulación ácido débil-base fuerte que en el caso de una titulación ácido fuerte-base fuerte?

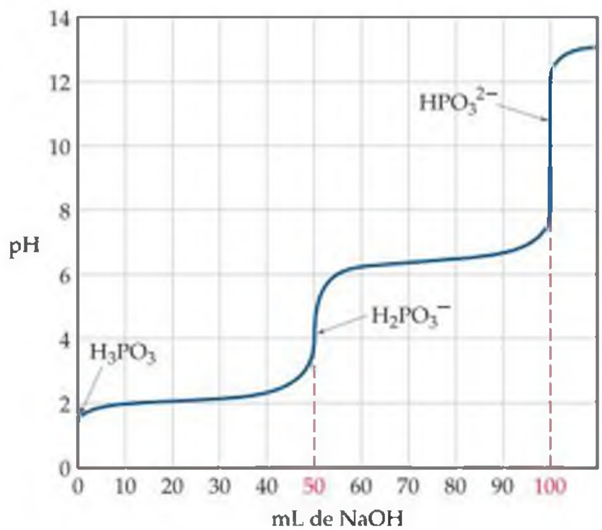
Titulaciones de ácidos polipróticos

Cuando los ácidos débiles contienen más de un átomo de H ionizable, como en el caso del ácido fosforoso (H_3PO_3), la reacción con OH^- se lleva a cabo en una serie de etapas. La neutralización del H_3PO_3 procede en dos etapas. ∞ (Capítulo 16, Ejercicio integrador resuelto)

$$H_3PO_3(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2PO_3^-(ac) + H_2O(l) \quad [17.13]$$

$$H_2PO_3^-(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow HPO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \quad [17.14]$$

Cuando las etapas de neutralización de un ácido poliprótico o de una base polibásica están suficientemente separadas, la sustancia presenta una curva de titulación con varios puntos de equivalencia. La figura 17.13 ▸ muestra los dos puntos de equivalencia definidos en la curva de titulación del sistema H_3PO_3-$H_2PO_3^-$-HPO_3^{2-}.



▲ **Figura 17.13 Ácido diprótico.** Curva de titulación para la reacción de 50.0 mL de H_3PO_3 0.10 *M* con NaOH 0.10 *M*.

PIÉNSELO UN POCO

Dibuje la curva de titulación del Na_2CO_3 con HCl.

17.4 EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD

Los equilibrios que hemos considerado hasta este punto del capítulo han involucrado ácidos y bases. Además, han sido homogéneos; es decir, todas las especies han estado en la misma fase. En lo que resta del capítulo consideraremos los equilibrios involucrados en la disolución o precipitación de compuestos iónicos. Estas reacciones son heterogéneas.

La disolución y precipitación de compuestos son fenómenos que ocurren en nuestro interior y a nuestro alrededor. Por ejemplo, el esmalte de los dientes se disuelve en disoluciones ácidas, lo que ocasiona las caries. La precipitación de ciertas sales en nuestros riñones produce cálculos renales. Las aguas de la Tierra contienen sales que se han disuelto durante su paso por la superficie y al atravesar el suelo. La precipitación de $CaCO_3$ del agua subterránea es responsable de la formación de estalactitas y estalagmitas dentro de las cavernas de piedra caliza (Figura 4.1).

En nuestra explicación anterior acerca de las reacciones de precipitación, consideramos algunas reglas generales para predecir la solubilidad de las sales comunes en agua. ∞ (Sección 4.2) Estas reglas nos dan una percepción cualitativa acerca de si un compuesto será poco soluble o muy soluble en agua. En contraste, al considerar los equilibrios de solubilidad podemos hacer predicciones cuantitativas acerca de la cantidad que se disolverá de un compuesto determinado. También podemos utilizar estos equilibrios para analizar los factores que influyen en la solubilidad.

La constante del producto de solubilidad, K_{ps}

Recuerde que una *disolución saturada* es aquella en la que la disolución está en contacto con soluto no disuelto. ∞ (Sección 13.2) Por ejemplo, considere una disolución acuosa saturada de $BaSO_4$ que está en contacto con $BaSO_4$ sólido. Como el sólido es un compuesto iónico, se trata de un electrolito fuerte y al disolverse produce iones $Ba^{2+}(ac)$ y $SO_4^{2-}(ac)$. El siguiente equilibrio se establece con facilidad entre el sólido no disuelto y los iones hidratados en la disolución:

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad [17.15]$$

Como en cualquier otro equilibrio, el grado en que ocurre esta reacción de disolución se expresa mediante la magnitud de su constante de equilibrio. Debido a que esta ecuación de equilibrio describe la disolución de un sólido, la constante de equilibrio indica qué tan soluble es el sólido en el agua y se le conoce como la **constante del producto de solubilidad** (o simplemente **producto de solubilidad**). Se indica como K_{ps}, donde *ps* significa producto de solubilidad.

La expresión de la constante de equilibrio para el equilibrio entre un sólido y una disolución acuosa de sus iones componentes se escribe de acuerdo con las reglas que aplican a cualquier expresión de la constante de equilibrio. Sin embargo, recuerde que los sólidos no aparecen en las expresiones de la constante de equilibrio en el caso de los equilibrios heterogéneos. ∞ (Sección 15.4) Así, la expresión del producto de solubilidad para el $BaSO_4$, la cual se basa en la ecuación 17.15, es

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \qquad [17.16]$$

En general, *el producto de solubilidad de un compuesto es igual al producto de la concentración de los iones involucrados en el equilibrio, cada una elevada a la potencia de su coeficiente en la ecuación de equilibrio.* El coeficiente de cada ion en la ecuación de equilibrio también es igual a su subíndice en la fórmula química del compuesto.

Los valores de K_{ps} a 25 °C para muchos compuestos iónicos sólidos aparecen tabulados en el apéndice D. El valor de K_{ps} para el $BaSO_4$ es 1.1×10^{-10}, un número muy pequeño, lo que indica que sólo una cantidad muy pequeña del sólido se disolverá en agua.

EJERCICIO RESUELTO 17.9 | **Cómo escribir expresiones del producto de solubilidad (K_{ps})**

Escriba la expresión para la constante del producto de solubilidad para el CaF_2, y consulte el valor de la K_{ps} correspondiente en el apéndice D.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide escribir una expresión de la constante de equilibrio para el proceso de disolución del CaF_2 en agua.

Estrategia: Aplicamos las mismas reglas para escribir cualquier expresión de la constante de equilibrio, excluyendo el reactivo sólido de la expresión. Asumimos que el compuesto se disocia por completo en sus iones componentes.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,F^{-}(ac)$$

Resolución: Siguiendo la regla en cursivas que mencionamos antes, la expresión de la K_{ps} es

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^{-}]^2$$

En el apéndice D vemos que esta K_{ps} tiene un valor de 3.9×10^{-11}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba las expresiones de la constante del producto de solubilidad y los valores de las constantes del producto de solubilidad (del apéndice D) para los siguientes compuestos: **(a)** carbonato de bario, **(b)** sulfato de plata.

Respuestas: **(a)** $K_{ps} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = 5.0 \times 10^{-9}$; **(b)** $K_{ps} = [Ag^{+}]^2[SO_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-5}$.

Solubilidad y K_{ps}

Es importante distinguir con cuidado entre la solubilidad y la constante del producto de solubilidad. La solubilidad de una sustancia es la cantidad que se disuelve para formar una disolución saturada. ∞ (Sección 13.2) La solubilidad con frecuencia se expresa en gramos de soluto por litro de disolución (g/L). La *solubilidad molar*

es el número de moles del soluto que se disuelve durante la formación de un litro de disolución saturada del soluto (mol/L). La constante del producto de solubilidad (K_{ps}) es la constante de equilibrio correspondiente al equilibrio entre un sólido iónico y su disolución saturada, y es un número sin unidades. Entonces, la magnitud de K_{ps} es una medida de qué cantidad del sólido se disuelve para formar una disolución saturada.

▲ **Figura 17.14 Relaciones entre la solubilidad y K_{ps}.** La solubilidad de cualquier compuesto en gramos por litro puede convertirse en solubilidad molar. La solubilidad molar puede utilizarse para determinar las concentraciones de los iones en la disolución. La concentración de los iones puede utilizarse para calcular la K_{ps}. Las etapas pueden invertirse y calcular la solubilidad a partir de K_{ps}.

PIÉNSELO UN POCO

Sin hacer cálculos, prediga cuál de los siguientes compuestos tendrá la solubilidad molar más grande en agua: AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$), AgBr ($K_{ps} = 5.0 \times 10^{-13}$) o AgI ($K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17}$).

La solubilidad de una sustancia puede cambiar de manera considerable conforme cambian las concentraciones de otros solutos. Por ejemplo, la solubilidad del $Mg(OH)_2$, depende en gran medida del pH. En la solubilidad también influyen las concentraciones de otros iones en la disolución, en especial el Mg^{2+}. En contraste, la constante del producto de solubilidad, K_{ps}, tiene un solo valor para un soluto dado a cualquier temperatura específica.*

En principio, es posible utilizar el valor de la K_{ps} de una sal para calcular la solubilidad en diversas condiciones. En la práctica, se debe tener mucho cuidado al hacerlo por las razones que se indican en el recuadro "Un panorama detallado: limitaciones de los productos de solubilidad", al final de esta sección. La concordancia entre la solubilidad medida y la calculada a partir de la K_{ps} en general es mejor en el caso de las sales cuyos iones tienen cargas bajas (1+ y 1−) y que no se hidrolizan. La figura 17.14 ▲ resume las relaciones entre varias expresiones de solubilidad y K_{ps}.

EJERCICIO RESUELTO 17.10 | Cálculo de K_{ps} a partir de la solubilidad

Se agrega cromato de plata sólido al agua pura a 25 °C. Parte del sólido queda sin disolver en el fondo del matraz. La mezcla se agita durante varios días para asegurar que se alcance el equilibrio entre el $Ag_2CrO_4(s)$ no disuelto y la disolución. El análisis de la disolución en equilibrio muestra que la concentración del ion plata es 1.3×10^{-4} *M*. Suponiendo que el Ag_2CrO_4 se disocia por completo en el agua y que no hay otros equilibrios importantes que involucren a los iones Ag^+ o CrO_4^{2-} en la disolución, calcule la K_{ps} de este compuesto.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la concentración de equilibrio de Ag^+ en una disolución saturada de Ag_2CrO_4. A partir de esta información se nos pide que determinemos el valor de la constante del producto de solubilidad, K_{ps}, del Ag_2CrO_4.

Estrategia: La ecuación de equilibrio y la expresión de K_{ps} son

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2\,Ag^+(ac) + CrO_4^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Para calcular la K_{ps} necesitamos las concentraciones de equilibrio de Ag^+ y CrO_4^{2-}. Sabemos que en el equilibrio $[Ag^+] = 1.3 \times 10^{-4}$ *M*. Los iones Ag^+ y CrO_4^{2-} de la disolución provienen del Ag_2CrO_4 que se disuelve. Entonces, podemos usar $[Ag^+]$ para calcular $[CrO_4^{2-}]$.

Resolución: A partir de la fórmula química del cromato de plata sabemos que debe haber 2 iones Ag^+ en la disolución por cada ion CrO_4^{2-} en la disolución. Como consecuencia, la concentración de CrO_4^{2-} es la mitad de la concentración de Ag^+:

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{1.3 \times 10^{-4}\text{ mol }Ag^+}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\text{ mol }CrO_4^{2-}}{2\text{ mol }Ag^+}\right) = 6.5 \times 10^{-5}\ M$$

Ahora podemos calcular el valor de K_{ps}.

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (1.3 \times 10^{-4})^2(6.5 \times 10^{-5}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

Comprobación: Obtenemos un valor pequeño, como se espera para una sal ligeramente soluble. Además, el valor calculado concuerda bien con el dado en el apéndice D, 1.2×10^{-12}.

**Esto es estrictamente cierto sólo para las disoluciones muy diluidas. Los valores de las constantes de equilibrio se ven alterados de cierta forma cuando aumenta la concentración total de las sustancias iónicas en agua. Sin embargo, ignoraremos estos efectos, los cuales se toman en cuenta sólo en los trabajos que requieren una exactitud excepcional.*

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Se prepara una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ en contacto con sólido no disuelto a 25 °C. Se encuentra que el pH de la disolución es de 10.17. Asumiendo que el $Mg(OH)_2$ se disocia por completo en agua y que no hay otros equilibrios simultáneos que involucren a los iones Mg^{2+} o OH^- en la disolución, calcule la K_{ps} de este compuesto.
Respuesta: 1.6×10^{-12}.

EJERCICIO RESUELTO 17.11 | Cálculo de la solubilidad a partir de la K_{ps}

La K_{ps} del CaF_2 es 3.9×10^{-11} a 25 °C. Suponiendo que el CaF_2 se disocia por completo al disolverlo y que no hay otros equilibrios importantes que influyan en la solubilidad, calcule la solubilidad del CaF_2 en gramos por litro.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la K_{ps} del CaF_2 y se nos pide determinar la solubilidad. Recuerde que la *solubilidad* de una sustancia es la cantidad que puede disolverse en un disolvente, mientras que la *constante del producto de solubilidad*, K_{ps}, es una constante de equilibrio.

Estrategia: Podemos abordar este problema utilizando nuestras técnicas estándar para resolver problemas de equilibrio. Escribimos la ecuación química del proceso de disolución y elaboramos una tabla con las concentraciones iniciales y de equilibrio. Después utilizamos la expresión de la constante de equilibrio. En este caso conocemos K_{ps}, por lo que despejamos las concentraciones de los iones en la disolución.

Resolución: Suponga que en un inicio nada de la sal se ha disuelto, y después x moles/litro de CaF_2 se disocian por completo cuando se alcanza el equilibrio.

	$CaF_2(s)$ $\rightleftharpoons$	Ca^{2+} +	$2\,F^-(ac)$
Inicial	—	0	0
Cambio	—	$+x\,M$	$+2x\,M$
Equilibrio	—	$x\,M$	$2x\,M$

La estequiometría del equilibrio indica que se producen $2x$ moles/litro de F^- por cada x moles/litro de CaF_2 que se disuelven. Ahora utilizamos la expresión de K_{ps} y sustituimos las concentraciones de equilibrio para despejar el valor de x:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (x)(2x)^2 = 4x^3 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{3.9 \times 10^{-11}}{4}} = 2.1 \times 10^{-4}\,M$$

(Recuerde que $\sqrt[3]{y} = y^{1/3}$; para calcular la raíz cúbica de un número, puede utilizar la función y^x de su calculadora, con $x = \frac{1}{3}$.) Así, la solubilidad molar del CaF_2 es 2.1×10^{-4} mol/L. La masa del CaF_2 que se disuelve en agua para formar un litro de disolución es

$$\left(\frac{2.1 \times 10^{-4}\text{ mol } CaF_2}{1\text{ L disoln}}\right)\left(\frac{78.1\text{ g } CaF_2}{1\text{ mol } CaF_2}\right) = 1.6 \times 10^{-2}\text{ g } CaF_2\text{/L disoln}$$

Comprobación: Esperamos un número pequeño para la solubilidad de una sal ligeramente soluble. Si invertimos los cálculos, podremos volver a calcular el producto de solubilidad: $K_{ps} = (2.1 \times 10^{-4})(4.2 \times 10^{-4})^2 = 3.7 \times 10^{-11}$, muy cercano al valor inicial de K_{ps}, 3.9×10^{-11}.

Comentario: Como F^- es el anión de un ácido débil, podría esperar que la hidrólisis del ion influyera en la solubilidad del CaF_2. Sin embargo, la basicidad del F^- es tan pequeña ($K_b = 1.5 \times 10^{-11}$) que la hidrólisis ocurre sólo hasta cierto punto y no influye de manera importante en la solubilidad. La solubilidad que se informa es de 0.017 g/L a 25 °C, en una buena concordancia con nuestros cálculos.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La K_{ps} del LaF_3 es de 2×10^{-19}. ¿Cuál es la solubilidad del LaF_3 en agua, en moles por litro?
Respuesta: 9×10^{-6} mol/L.

Un panorama detallado — LIMITACIONES DE LOS PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD

Las concentraciones de iones calculadas a partir de la K_{ps} algunas veces se desvían de manera considerable de aquellos encontrados experimentalmente. En parte, estas desviaciones se deben a las interacciones electrostáticas entre los iones en disolución, lo cual puede originar pares de iones (vea la sección 13.5, "Un panorama detallado: propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos"). Estas interacciones aumentan en magnitud conforme las concentraciones de los iones aumentan, y conforme sus cargas aumentan. La solubilidad calculada a partir de la K_{ps} tiende a ser baja, a menos que sea corregida para tomar en cuenta estas interacciones entre iones. Los químicos han desarrollado procedimientos para corregir estos efectos de la "fuerza iónica" o "actividad iónica", y estos procedimientos se analizan en cursos de química más avanzados. Como un ejemplo del efecto de estas interacciones iónicas, considere al $CaCO_3$ (o calcita), cuyo producto de solubilidad, $K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$, da una solubilidad calculada de 6.7×10^{-5} mol/L. Al hacer las correcciones para las interacciones entre los iones de la disolución se obtiene una solubilidad mayor, 7.3×10^{-5} mol/L. Sin embargo, la solubilidad que se informa es dos veces más grande (1.4×10^{-4} mol/L), por lo que debe haber uno o más factores adicionales involucrados.

Otra fuente común de error al calcular las concentraciones de iones a partir de la K_{ps} es ignorar otros equilibrios que ocurren de manera simultánea en la disolución. Por ejemplo, es posible que se establezcan de manera simultánea equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad. En particular, tanto los aniones como los cationes básicos con relaciones de carga respecto al tamaño grande experimentan reacciones de hidrólisis que pueden aumentar en forma significativa las solubilidades de sus sales. Por ejemplo, el $CaCO_3$ contiene el ion básico carbonato ($K_b = 1.8 \times 10^{-4}$), el cual se hidroliza en agua: $CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + OH^-(ac)$. Si consideramos tanto el efecto de las interacciones entre los iones de la disolución y el efecto de los equilibrios simultáneos de solubilidad e hidrólisis, calculamos una solubilidad de 1.4×10^{-4} mol/L, que está de acuerdo con el valor medido.

Por último, en general asumimos que los compuestos iónicos se disocian por completo en sus iones componentes cuando se disuelven. Esta suposición no siempre es válida. Por ejemplo, cuando el MgF_2 se disuelve produce no sólo iones Mg^{2+} y F^-, sino también iones MgF^+ en disolución. Entonces, vemos que calcular la solubilidad a partir de la K_{ps} puede ser más complicado de lo que parece a primera vista y requiere un conocimiento considerable de los equilibrios que se establecen en la disolución.

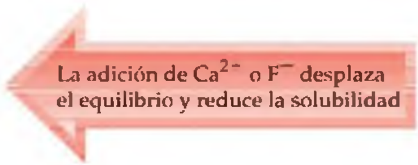
17.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SOLUBILIDAD

La solubilidad de una sustancia se ve influida no sólo por la temperatura sino también por la presencia de otros solutos. Por ejemplo, la presencia de un ácido puede tener una influencia importante en la solubilidad de una sustancia. En la sección 17.4 consideramos la disolución de compuestos iónicos en agua pura. En esta sección analizaremos tres factores que influyen en la solubilidad de los compuestos iónicos: (1) la presencia de iones comunes; (2) el pH de la disolución, y (3) la presencia de agentes complejantes. También analizaremos el fenómeno del *anfoterismo*, el cual se relaciona con los efectos del pH y de los agentes complejantes.

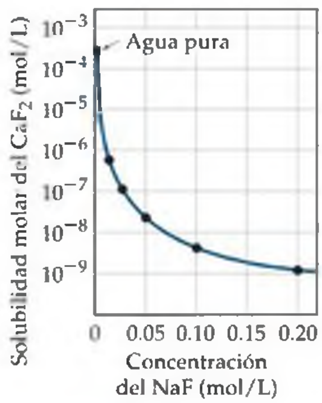
Efecto del ion común

La presencia de $Ca^{2+}(ac)$ o $F^-(ac)$ en una disolución reduce la solubilidad del CaF_2, desplazando hacia la izquierda el equilibrio de solubilidad del CaF_2.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)$$



Esta reducción en la solubilidad es otra aplicación del efecto del ion común. ∞ (Sección 17.1) En general, *la solubilidad de una sal ligeramente soluble (o poco soluble), disminuye con la presencia de un segundo soluto que proporciona un ion común.* La figura 17.15 ▶ muestra cómo disminuye la solubilidad del CaF_2 conforme se agrega NaF a la disolución. El Ejercicio resuelto 17.12 muestra cómo utilizar la K_{ps} para calcular la solubilidad de una sal ligeramente soluble en presencia de un ion común.



▲ **Figura 17.15 Efecto del ion común.** La forma en que la concentración del NaF influye en la solubilidad del CaF_2 demuestra el efecto del ion común. Observe que la solubilidad del CaF_2 está en una escala logarítmica.

EJERCICIO RESUELTO 17.12 | Cálculo del efecto del ion común sobre la solubilidad

Calcule la solubilidad molar del CaF_2 a 25 °C en una disolución de **(a)** $Ca(NO_3)_2$ 0.010 *M*, **(b)** NaF 0.010 *M*.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar la solubilidad del CaF_2 en presencia de dos electrolitos fuertes, cada uno de los cuales contiene un ion común con el CaF_2. En (a) el ion común es Ca^{2+}, y el NO_3^- es un ion espectador. En (b) el ion común es F^-, y el Na^+ es un ion espectador.

Estrategia: Como el compuesto ligeramente soluble es CaF_2, debemos utilizar la K_{ps} de este compuesto, la cual está disponible en el apéndice D.

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

El valor de K_{ps} no cambia con la presencia de solutos adicionales. Sin embargo, debido al efecto del ion común, la solubilidad de la sal disminuirá con la presencia de los iones comunes. De nuevo podemos utilizar nuestras técnicas de equilibrio estándar; comenzamos con la ecuación de la disolución del CaF_2, luego elaboramos una tabla con las concentraciones inicial y de equilibrio, y por último utilizamos la expresión de la K_{ps} para determinar la concentración del ion que sólo proviene del CaF_2.

Resolución: **(a)** En este caso, la concentración inicial de Ca^{2+} es 0.010 *M*, debido al $Ca(NO_3)_2$ disuelto:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)$$

	$CaF_2(s)$	$Ca^{2+}(ac)$	$2\,F^-(ac)$
Inicial	—	0.010 *M*	0
Cambio	—	$+x$ *M*	$+2x$ *M*
Equilibrio	—	$(0.010 + x)$ *M*	$2x$ *M*

Sustituyendo las concentraciones de equilibrio en la expresión del producto de solubilidad, tenemos

$$K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (0.010 + x)(2x)^2$$

Éste sería un problema difícil de resolver con exactitud, pero por fortuna es posible simplificar bastante las cosas. Incluso sin el efecto del ion común, la solubilidad del CaF_2 es muy pequeña (2.1×10^{-4} *M*). Así, asumimos que la concentración de Ca^{2+} 0.010 *M* proveniente del $Ca(NO_3)_2$ es mucho mayor que la concentración pequeña adicional que resulta de la solubilidad del CaF_2; es decir, x es pequeña comparada con 0.010 *M*, y $0.010 + x \simeq 0.010$. Entonces tenemos

$$3.9 \times 10^{-11} = (0.010)(2x)^2$$

$$x^2 = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{4(0.010)} = 9.8 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{9.8 \times 10^{-10}} = 3.1 \times 10^{-5}\ M$$

El valor tan pequeño de x valida la suposición que hicimos para simplificar. Nuestro cálculo indica que 3.1×10^{-5} mol de CaF_2 sólido se disuelve por cada litro de disolución de $Ca(NO_3)_2$ 0.010 *M*.

(b) En este caso el ion común es F^-, y en el equilibrio tenemos

$$[Ca^{2+}] = x \quad \text{y} \quad [F^-] = 0.010 + 2x$$

Suponiendo que $2x$ es muy pequeña comparada con 0.010 *M* (es decir, $0.010 + 2x \sim 0.010$), tenemos

$$3.9 \times 10^{-11} = x(0.010)^2$$

$$x = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{(0.010)^2} = 3.9 \times 10^{-7}\ M$$

Así, deben disolverse 3.9×10^{-7} mol de CaF_2 sólido por litro de disolución de NaF 0.010 *M*.

Comentario: La solubilidad molar del CaF_2 en agua pura es 2.1×10^{-4} *M* (Ejercicio resuelto 17.11). En comparación, nuestros cálculos anteriores muestran que la solubilidad del CaF_2 en presencia del ion Ca^{2+} 0.010 *M* es 3.1×10^{-5} *M*, y en presencia del ion F^- 0.010 *M* es 3.9×10^{-7} *M*. Entonces, la adición de Ca^{2+} o F^- a una disolución de CaF_2 disminuye la solubilidad. Sin embargo, el efecto del F^- sobre la solubilidad es más pronunciado que el del Ca^{2+}, ya que $[F^-]$ aparece elevada a la segunda potencia en la expresión de la K_{ps} del CaF_2, mientras que la concentración de Ca^{2+} aparece elevada a la primera potencia.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El valor de la K_{ps} para el hidróxido de manganeso(II), $Mn(OH)_2$, es 1.6×10^{-13}. Calcule la solubilidad molar del $Mn(OH)_2$ en una disolución que contiene NaOH 0.020 *M*.
Respuesta: 4.0×10^{-10} *M*.

Solubilidad y pH

El pH de una disolución afectará la solubilidad de cualquier sustancia cuyo anión sea básico. Por ejemplo, considere al $Mg(OH)_2$, cuyo equilibrio de solubilidad es

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \qquad K_{ps} = 1.8 \times 10^{-11} \qquad [17.17]$$

Una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ tiene un pH calculado de 10.52 y contiene $[Mg^{2+}] = 1.7 \times 10^{-4}$ M. Ahora suponga que el $Mg(OH)_2$ sólido se equilibra con una disolución amortiguadora hasta un pH más ácido de 9.0. Por lo tanto, el pOH es 5.0, y $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-5}$. Sustituyendo este valor de $[OH^-]$ en la expresión del producto de solubilidad, tenemos

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}](1.0 \times 10^{-5})^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

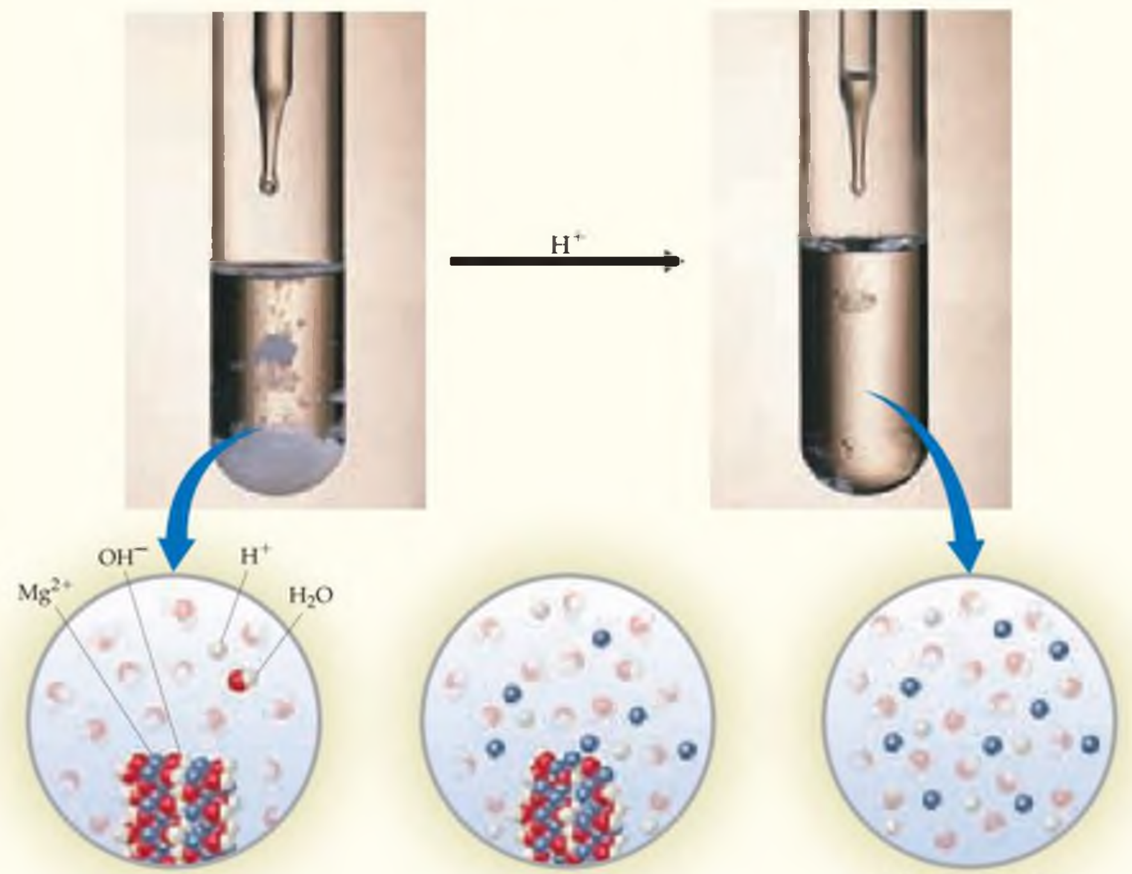
$$[Mg^{2+}] = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(1.0 \times 10^{-5})^2} = 0.18\ M$$

Entonces, el $Mg(OH)_2$ se disuelve en la disolución hasta que $[Mg^{2+}] = 0.18\ M$. Es evidente que el $Mg(OH)_2$ es muy soluble en esta disolución. Si la concentración de OH^- se redujera todavía más haciendo más ácida la disolución, la concentración de Mg^{2+} tendría que aumentar para mantener la condición de equilibrio. Por lo tanto, una muestra de $Mg(OH)_2$ se disolvería por completo si se agregara suficiente ácido (Figura 17.16 ▼).

▼ **Figura 17.16 Disolución de un precipitado en ácido.** Un precipitado blanco de $Mg(OH)_2(s)$ en contacto con su disolución saturada se encuentra en el tubo de ensayo de la izquierda. El gotero colocado arriba de la superficie de la disolución contiene ácido clorhídrico (hemos omitido los aniones que acompañan al ácido para simplificar el dibujo).

SOLUBILIDAD Y pH

La solubilidad de una sustancia cuyo anión es básico se verá afectada hasta cierto punto por el pH de la disolución. La solubilidad del $Mg(OH)_2$ aumenta bastante conforme la acidez de la disolución aumenta.



$2\,H^+(ac) + Mg(OH)_2(s) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$

Precipitado de $Mg(OH)_2(s)$.

El precipitado se disuelve con la adición de ácido.

Una muestra de $Mg(OH)_2$ se disolverá por completo si se agrega suficiente ácido.

La química y la vida HUNDIMIENTOS

Una de las causas principales de los hundimientos es la disolución de la piedra caliza, que es carbonato de calcio, por la acción del agua subterránea. Aunque el $CaCO_3$ tiene una constante del producto de solubilidad relativamente pequeña, es muy soluble en presencia de un ácido.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$$

El agua de lluvia es ácida por naturaleza, con un intervalo de pH de 5 a 6 y se puede volver más ácida cuando entra en contacto con materia vegetal en descomposición. Como el ion carbonato es la base conjugada del ácido débil, el ion carbonato ácido (HCO_3^-) se combina fácilmente con el ion hidrógeno.

$$CO_3^{2-}(ac) + H^+(ac) \longrightarrow HCO_3^-(ac)$$

El consumo del ion carbonato desplaza el equilibrio de la disolución hacia la derecha y aumenta la solubilidad del $CaCO_3$. Esto puede tener enormes consecuencias en áreas donde el terreno consiste en una roca firme porosa de carbonato de calcio cubierta de una capa relativamente fina de arcilla y/o tierra. Cuando el agua ácida se filtra a través de la piedra caliza y la disuelve gradualmente, forma vacíos subterráneos. Se produce un hundimiento cuando la roca firme restante ya no puede soportar la capa superior de suelo, y colapsa hacia la cavidad subterránea [Figura 17.17 ▶]. La súbita formación de grandes hundimientos representa una grave amenaza para la vida y las construcciones. La existencia de hundimientos profundos también aumenta el riesgo de la contaminación del acuífero.

▲ **Figura 17.17 Formación de hundimientos.** Se forma un vacío subterráneo conforme la piedra caliza, $CaCO_3(s)$, se disuelve. El colapso del terreno superior en una cavidad subterránea ocasiona la formación de un hundimiento. El gran hundimiento que aparece en esta fotografía ocurrió en Orlando, Florida y destruyó varias casas y parte de una vía rápida.

La solubilidad de casi cualquier compuesto iónico es afectada si la disolución es lo suficientemente ácida o básica. Sin embargo, los efectos sólo son muy notorios cuando uno o los dos iones involucrados son al menos moderadamente ácidos o básicos. Los hidróxidos metálicos, como el $Mg(OH)_2$, son ejemplos de compuestos que contienen un ion muy básico, el ion hidróxido.

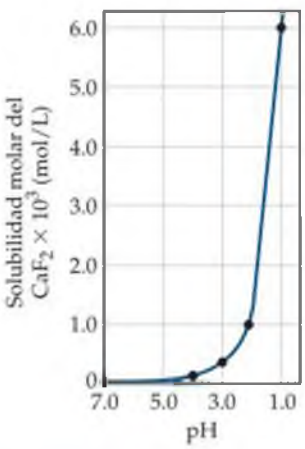
En general, *si un compuesto contiene un anión básico (es decir, el anión de un ácido débil), su solubilidad aumentará conforme la disolución se vuelva más ácida*. Como hemos visto, la solubilidad del $Mg(OH)_2$ aumenta bastante conforme la acidez de la disolución aumenta. La solubilidad del CaF_2 aumenta conforme la disolución se vuelve más ácida, también porque el ion F^- es una base débil; es la base conjugada del ácido débil HF. Como resultado, el equilibrio de solubilidad del CaF_2 se desplaza hacia la derecha conforme se reduce la concentración de los iones F^- mediante la protonación para formar HF. Así, el proceso de disolución puede expresarse en términos de dos reacciones consecutivas:

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac) \qquad [17.18]$$

$$F^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons HF(ac) \qquad [17.19]$$

La ecuación del proceso general es

$$CaF_2(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,HF(ac) \qquad [17.20]$$



▲ **Figura 17.18 Efecto del pH sobre la solubilidad del CaF_2.** La solubilidad aumenta conforme la disolución se vuelve más ácida (pH más bajo). Observe que la escala vertical se ha multiplicado por 10^3.

La figura 17.18 ◀ muestra cómo cambia la solubilidad del CaF_2 con el pH.

Otras sales que contienen aniones básicos, como el CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CN^- o S^{2-}, se comportan de forma similar. Estos ejemplos ilustran una regla general: *la solubilidad de las sales ligeramente solubles que contienen aniones básicos aumenta conforme aumenta* $[H^+]$ (*conforme baja el pH*). Entre más básico es el anión, mayor es la influencia del pH sobre la solubilidad. Las sales con aniones de basicidad despreciable (los aniones de ácidos fuertes) no se ven afectados por los cambios de pH.

EJERCICIO RESUELTO 17.13 | **Predicción del efecto del ácido sobre la solubilidad**

¿Cuál de las siguientes sustancias será más soluble en una disolución ácida que en una disolución básica: **(a)** $Ni(OH)_2(s)$, **(b)** $CaCO_3(s)$, **(c)** $BaF_2(s)$, **(d)** $AgCl(s)$?

SOLUCIÓN

Análisis: El problema presenta cuatro sales ligeramente solubles y se nos pide determinar cuál será más soluble a un pH bajo que a un pH elevado.

Estrategia: Los compuestos iónicos que se disocian para producir un anión básico serán más solubles en disoluciones ácidas.

Resolución:

(a) El $Ni(OH)_2(s)$ será más soluble en una disolución ácida debido a la basicidad del OH^-; el ion H^+ reacciona con el ion OH^- para formar agua.

$$Ni(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$$

$$\underline{2\,OH^-(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)}$$

$$\text{General:}\quad Ni(OH)_2(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

(b) Asimismo, el $CaCO_3(s)$ se disuelve en disoluciones ácidas debido a que el CO_3^{2-} es un anión básico.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

$$CO_3^{2-}(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

$$\underline{H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l)}$$

$$\text{General:}\quad CaCO_3(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

La reacción entre el CO_3^{2-} y el H^+ ocurre en etapas; primero formando HCO_3^-. El H_2CO_3 se forma en cantidades apreciables sólo cuando la concentración de H^+ es lo suficientemente alta.

(c) La solubilidad del BaF_2 también aumenta cuando el pH disminuye, ya que el F^- es un anión básico.

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac)$$

$$\underline{2\,F^-(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons 2\,HF(ac)}$$

$$\text{General:}\quad BaF_2(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2\,HF(ac)$$

(d) La solubilidad del AgCl no se ve afectada por los cambios de pH, ya que el Cl^- es el anión de un ácido fuerte y por lo tanto tiene una basicidad despreciable.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de los siguientes compuestos de cobre(II) con ácido: **(a)** CuS, **(b)** $Cu(N_3)_2$.

Respuestas: **(a)** $CuS(s) + H^+(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + HS^-(ac)$
(b) $Cu(N_3)_2(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 2\,HN_3(ac)$.

Formación de iones complejos

Una propiedad característica de los iones metálicos es su capacidad de actuar como ácidos de Lewis o como aceptores de pares de electrones, ante las moléculas de agua, las cuales actúan como bases de Lewis o donadores de pares de electrones. (Sección 16.11) Las bases de Lewis distintas al agua también pueden actuar con iones metálicos, en particular con iones de metales de transición. Tales interacciones pueden afectar mucho la solubilidad de una sal metálica. Por ejemplo, el AgCl, el cual tiene una $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$, se disolverá en presencia de amoniaco acuoso, debido a que el Ag^+ interactúa con la base de Lewis NH_3, como muestra la figura 17.19 ▼. Este proceso puede visualizarse como la suma de dos reacciones, la disolución de AgCl y la interacción ácido-base de Lewis entre Ag^+ y NH_3.

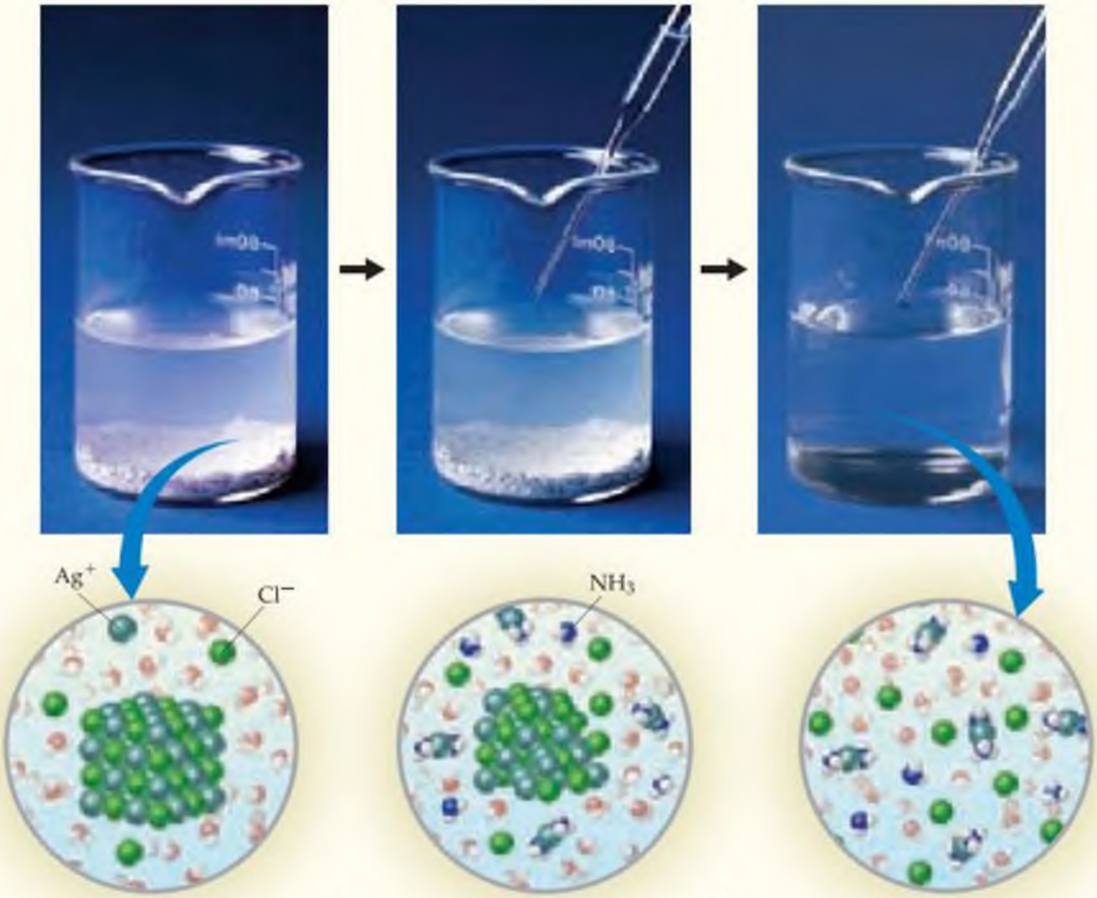
$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad [17.21]$$

$$\underline{Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac)} \qquad [17.22]$$

$$\text{General:}\quad AgCl(s) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad [17.23]$$

FORMACIÓN DE IONES COMPLEJOS

Las bases de Lewis pueden interactuar con iones metálicos, en particular con iones de metales de transición, los cuales pueden influir bastante en la solubilidad de una sal metálica. Por ejemplo, el AgCl se disolverá en presencia de amoniaco acuoso, debido a que el Ag^+ interactúa con la base de Lewis NH_3.



$AgCl(s)$ + $2\ NH_3(ac)$ ⟶ $Ag(NH_3)_2^+(ac) + Cl^-(ac)$

Disolución saturada de AgCl en contacto con AgCl sólido.

Cuando se agrega el amoniaco concentrado, los iones Ag^+ se consumen durante la formación del ion complejo $Ag(NH_3)_2^+$. El AgCl sólido se disuelve por la adición de NH_3.

La eliminación de iones Ag^+ de la disolución desplaza el equilibrio de disolución hacia la derecha, lo que ocasiona que el AgCl se disuelva. La adición de suficiente amoniaco da como resultado la disolución completa del AgCl sólido.

▲ **Figura 17.19** **Uso de $NH_3(ac)$ para disolver $AgCl(s)$.**

La presencia de NH_3 desplaza la reacción, la disolución de AgCl, hacia la derecha, conforme se consume el $Ag^+(ac)$ para formar $Ag(NH_3)_2^+$.

Para que una base de Lewis como el NH_3 aumente la solubilidad de una sal metálica, debe poder interactuar con más fuerza que el agua con el ion metálico. El NH_3 debe desplazar a las moléculas de H_2O de solvatación (Secciones 13.1 y 16.11) para formar $Ag(NH_3)_2^+$:

$$Ag^+(ac) + 2\ NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac) \qquad [17.24]$$

La química y la vida CARIES DENTAL Y FLUORACIÓN

El esmalte dental consiste principalmente de un mineral llamado hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s)$. Es la sustancia más dura del cuerpo. Las caries dentales son ocasionadas cuando los ácidos disuelven el esmalte dental.

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2(s) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow 10\,Ca^{2+}(ac) + 6\,HPO_4^{\,2-}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

Los iones Ca^{2+} y $HPO_4^{\,2-}$ resultantes salen del esmalte dental por difusión y son arrastrados por la saliva. Los ácidos que atacan a la hidroxiapatita se forman por la acción de bacterias específicas de los azúcares y otros carbohidratos presentes en la placa que se adhiere a los dientes.

El ion fluoruro, presente en el agua potable, en la pasta dental y en otras fuentes, puede reaccionar con la hidroxiapatita para formar fluoroapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. Este mineral, en el que el F^- ha reemplazado al OH^-, es mucho más resistente ante un ataque ácido, ya que el ion fluoruro es una base de Brønsted-Lowry mucho más débil que el ion hidróxido.

Como el ion fluoruro es muy eficaz para prevenir las caries, en muchos lugares se le adiciona al suministro público de agua para que tenga una concentración de 1 mg/L (1 ppm). El compuesto adicionado puede ser NaF o Na_2SiF_6. Este último reacciona con el agua para liberar iones fluoruro mediante la siguiente reacción:

$$SiF_6^{\,2-}(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 6\,F^-(ac) + 4\,H^+(ac) + SiO_2(s)$$

Aproximadamente el 80% de todas las pastas dentales que en la actualidad se venden en Estados Unidos contienen compuestos de fluoruro, por lo general a un nivel de 0.1% en masa de fluoruro. Los compuestos más comunes de las pastas dentales son el fluoruro de sodio (NaF), monofluorofosfato de sodio (Na_2PO_3F) y fluoruro de estaño (SnF_2).

Ejercicio relacionado: 17.110.

El conjunto formado por un ion metálico y las bases de Lewis enlazadas a éste, como el $Ag(NH_3)_2^{\,+}$, se les conoce como **iones complejos**. La estabilidad de un ion complejo en disolución acuosa puede considerarse en función de la magnitud de la constante de equilibrio de su formación a partir del ion metálico hidratado. Por ejemplo, la constante de equilibrio para la formación de $Ag(NH_3)_2^{\,+}$ (Ecuación 17.24) es 1.7×10^7:

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^{\,+}]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1.7 \times 10^7 \qquad [17.25]$$

La constante de equilibrio para este tipo de reacción se conoce como **constante de formación**, K_f. La tabla 17.1 ▼ presenta las constantes de formación de diversos iones complejos.

TABLA 17.1 ■ Constantes de formación de algunos iones complejos de metales en agua a 25 °C

Ion complejo	K_f	Ecuación de equilibrio
$Ag(NH_3)_2^{\,+}$	1.7×10^7	$Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^{\,+}(ac)$
$Ag(CN)_2^{\,-}$	1×10^{21}	$Ag^+(ac) + 2\,CN^-(ac) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^{\,-}(ac)$
$Ag(S_2O_3)_2^{\,3-}$	2.9×10^{13}	$Ag^+(ac) + 2\,S_2O_3^{\,2-}(ac) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{\,3-}(ac)$
$CdBr_4^{\,2-}$	5×10^3	$Cd^{2+}(ac) + 4\,Br^-(ac) \rightleftharpoons CdBr_4^{\,2-}(ac)$
$Cr(OH)_4^{\,-}$	8×10^{29}	$Cr^{3+}(ac) + 4\,OH^-(ac) \rightleftharpoons Cr(OH)_4^{\,-}(ac)$
$Co(SCN)_4^{\,2-}$	1×10^3	$Co^{2+}(ac) + 4\,SCN^-(ac) \rightleftharpoons Co(SCN)_4^{\,2-}(ac)$
$Cu(NH_3)_4^{\,2+}$	5×10^{12}	$Cu^{2+}(ac) + 4\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{\,2+}(ac)$
$Cu(CN)_4^{\,2-}$	1×10^{25}	$Cu^{2+}(ac) + 4\,CN^-(ac) \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{\,2-}(ac)$
$Ni(NH_3)_6^{\,2+}$	1.2×10^9	$Ni^{2+}(ac) + 6\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ni(NH_3)_6^{\,2+}(ac)$
$Fe(CN)_6^{\,4-}$	1×10^{35}	$Fe^{2+}(ac) + 6\,CN^-(ac) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{\,4-}(ac)$
$Fe(CN)_6^{\,3-}$	1×10^{42}	$Fe^{3+}(ac) + 6\,CN^-(ac) \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{\,3-}(ac)$

EJERCICIO RESUELTO 17.14 | **Evaluación de un equilibrio que involucra a un ion complejo**

Calcule la concentración de Ag^+ presente en una disolución en equilibrio cuando se agrega amoniaco concentrado a la disolución de $AgNO_3$ 0.010 *M* para dar una concentración de equilibrio de $[NH_3] = 0.20$ *M*. Ignore el cambio de volumen pequeño que ocurre cuando se agrega el NH_3.

SOLUCIÓN

Análisis: Cuando se agrega $NH_3(ac)$ a $Ag^+(ac)$, ocurre una reacción que forma $Ag(NH_3)_2{}^+$, como muestra la ecuación 17.22. Se nos pide determinar qué concentración de $Ag^+(ac)$ queda sin combinarse cuando la concentración de NH_3 llega a 0.20 *M* en una disolución originalmente de $AgNO_3$ 0.010 *M*.

Estrategia: Primero asumimos que el $AgNO_3$ está disociado por completo, lo que da Ag^+ 0.10 *M*. Como la K_f para la formación de $Ag(NH_3)_2{}^+$ es muy grande, asumimos que casi todo el Ag^+ se convierte en $Ag(NH_3)_2{}^+$, y abordamos el problema como si nos interesara la *disociación* del $Ag(NH_3)_2{}^+$ en lugar de su *formación*. Para simplificar este método, tendremos que invertir la ecuación para representar la formación de Ag^+ y NH_3 a partir de $Ag(NH_3)_2{}^+$ y también para hacer el cambio correspondiente a la constante de equilibrio.

$$Ag(NH_3)_2{}^+(ac) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + 2\,NH_3(ac)$$

$$\frac{1}{K_f} = \frac{1}{1.7 \times 10^7} = 5.9 \times 10^{-8}$$

Resolución: Si en un principio $[Ag^+]$ es 0.010 *M*, entonces $[Ag(NH_3)_2{}^+]$ será 0.010 *M* después de la adición de NH_3. Ahora elaboramos una tabla para resolver este problema de equilibrio. Observe que la concentración de NH_3 dada en el problema es una concentración de *equilibrio* más que una concentración inicial.

	$Ag(NH_3)_2{}^+(ac)$ $\rightleftharpoons$	$Ag^+(ac)$ +	$2\,NH_3(ac)$
Inicial	0.010 *M*	0 *M*	
Cambio	$-x$ *M*	$+x$ *M*	
Equilibrio	$0.010 - x$ *M*	x *M*	0.20 *M*

Como la concentración de Ag^+ es muy pequeña, podemos ignorar x en comparación con 0.010. Entonces, $0.010 - x \simeq 0.010$ *M*. Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio para la disociación de $Ag(NH_3)_2{}^+$, obtenemos

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2{}^+]} = \frac{(x)(0.20)^2}{0.010} = 5.9 \times 10^{-8}$$

Al despejar x, obtenemos $x = 1.5 \times 10^{-8}$ $M = [Ag^+]$. Así, la formación del complejo $Ag(NH_3)_2{}^+$ reduce drásticamente la concentración del ion Ag^+ libre en la disolución.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule $[Cr^{3+}]$ en equilibrio con $Cr(OH)_4{}^-$ cuando se disuelve 0.010 mol de $Cr(NO_3)_3$ en un litro de una disolución amortiguadora de pH 10.0.
Respuesta: 1×10^{-16} *M*.

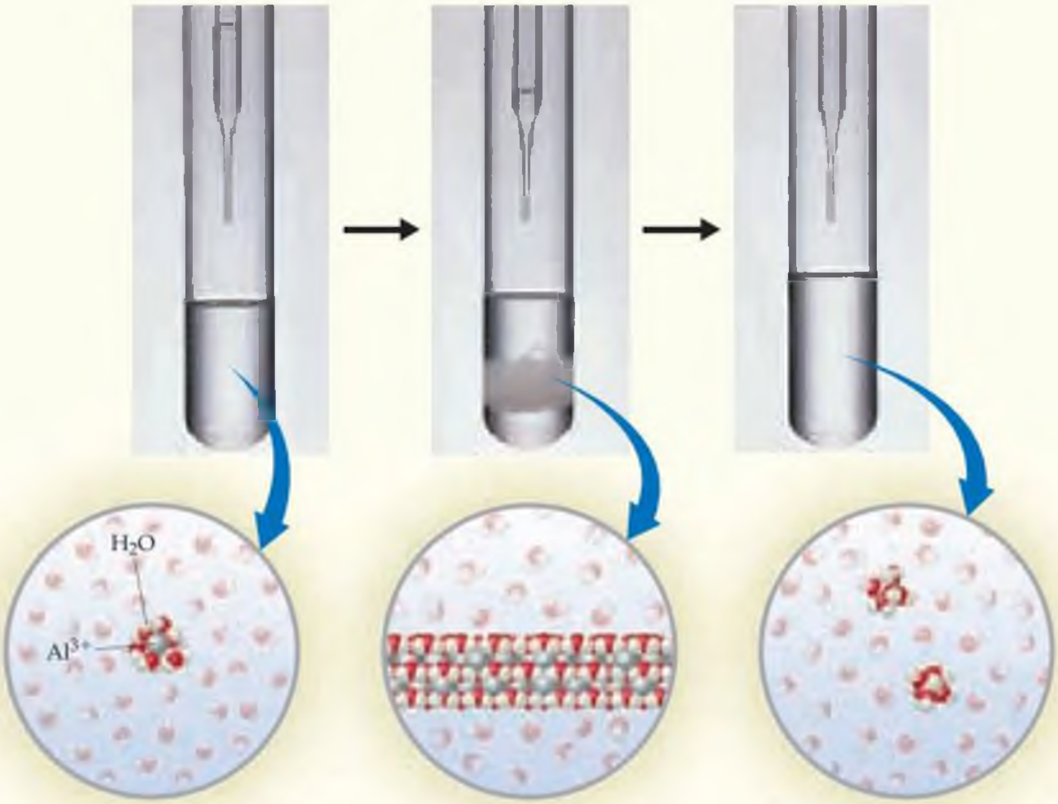
La regla general es que la solubilidad de las sales metálicas aumenta en presencia de bases de Lewis adecuadas, como NH_3, CN^- o OH^-, si el metal forma un complejo con la base. La capacidad de los iones metálicos para formar complejos es un aspecto extremadamente importante de su química. En el capítulo 24 analizaremos con mucho más detalle a los iones complejos. En ese capítulo y otros veremos aplicaciones de los iones complejos en áreas tales como la bioquímica, metalurgia y fotografía.

Anfoterismo

Algunos óxidos metálicos e hidróxidos que son relativamente insolubles en agua neutra se disuelven en disoluciones muy ácidas y básicas. Estas sustancias son solubles en ácidos y bases fuertes debido a que ellos mismos son capaces de compor-

ANFOTERISMO

Se dice que los óxidos e hidróxidos metálicos que son relativamente insolubles en agua neutra, pero que se disuelven tanto en disoluciones muy ácidas como muy básicas, son anfóteros. Su comportamiento resulta de la formación de aniones complejos que contienen varios hidróxidos enlazados al ion metálico.



$Al(H_2O)_6{}^{3+}(ac)$
Disolución acuosa de Al^{3+}.

$Al(H_2O)_3(OH)_3\ (s)$
Conforme se agrega NaOH, se forma un precipitado de $Al(OH)_3$.

$Al(H_2O)_2(OH)_4{}^{-}(ac)$
El precipitado después se disuelve conforme se agrega más NaOH, lo que demuestra el anfoterismo del $Al(OH)_3$.

▲ **Figura 17.20 Anfoterismo.**

tarse como un ácido o una base; son **óxidos e hidróxidos anfóteros**. Los óxidos e hidróxidos anfóteros incluyen a los formados con Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+} y Sn^{2+}. Observe que el término **anfotérico** se aplica al comportamiento de óxidos e hidróxidos insolubles que pueden prepararse para disolverse en disoluciones ácidas o básicas. El término similar **anfiprótico** se relaciona de forma más general a cualquier molécula o ion que puede ganar o perder un protón.

Las especies anfotéricas se disuelven en disoluciones ácidas porque contienen aniones básicos. Sin embargo, lo que hace especiales a los óxidos e hidróxidos anfóteros es que también se disuelven en disoluciones muy básicas (Figura 17.20 ▲). Este comportamiento resulta de la formación de aniones complejos que contienen varios (generalmente cuatro) hidróxidos unidos al ion metálico.

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(OH)_4{}^-(ac) \qquad [17.26]$$

El anfoterismo en general se explica a través del comportamiento de moléculas de agua que rodean al ion metálico y que están unidas a éste por interacciones ácido-base de Lewis. ∞ (Sección 16.11) Por ejemplo, el $Al^{3+}(ac)$ se representa de manera más adecuada como $Al(H_2O)_6{}^{3+}(ac)$, debido a que hay seis moléculas de agua unidas al Al^{3+} en disolución acuosa. Recuerde que en la sección 16.11 vimos

que este ion hidratado es un ácido débil. A medida que se agrega una base fuerte, el $Al(H_2O)_6^{3+}$ pierde protones por etapas y al final forma $Al(H_2O)_3(OH)_3$ neutro e insoluble en agua. Esta sustancia se disuelve después de eliminar un protón adicional para formar el anión $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$. Las reacciones que ocurren son las siguientes:

$$Al(H_2O)_6^{3+}(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(ac) + H_2O(l)$$

$$Al(H_2O)_5(OH)^{2+}(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}(ac) + H_2O(l)$$

$$Al(H_2O)_4(OH)_2^{+}(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(H_2O)_3(OH)_3(s) + H_2O(l)$$

$$Al(H_2O)_3(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(H_2O)_2(OH)_4^{-}(ac) + H_2O(l)$$

Es posible eliminar protones adicionales, pero cada reacción sucesiva ocurre con menos facilidad que la anterior. Conforme la carga del ion se vuelve más negativa, cada vez es más difícil eliminar un protón con carga positiva. La adición de un ácido invierte estas reacciones. El protón se adiciona en etapas para convertir a los grupos OH^- en H_2O, y al final se vuelve a formar el $Al(H_2O)_6^{3+}$. La práctica común es simplificar las ecuaciones de estas reacciones, excluyendo las moléculas de H_2O enlazadas. Entonces, en general escribimos Al^{3+} en lugar de $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(OH)_3$ en lugar de $Al(H_2O)_3(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$ en lugar de $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$, y así sucesivamente.

El grado hasta el cual un hidróxido metálico insoluble reacciona con un ácido o base varía de acuerdo con el ion metálico particular involucrado. Muchos hidróxidos metálicos, como el $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$, son capaces de disolverse en disoluciones ácidas pero no reaccionan con la base en exceso. Estos hidróxidos no son anfóteros.

La purificación de una mena de aluminio para la fabricación de aluminio metálico proporciona una aplicación interesante de la propiedad del anfoterismo. Como hemos visto, el $Al(OH)_3$ es un anfótero, mientras que el $Fe(OH)_3$ no lo es. El aluminio está presente en grandes cantidades en forma del mineral *bauxita*, la cual es en esencia Al_2O_3 con moléculas de agua adicionales. La mena está contaminada con Fe_2O_3 como impureza. Cuando la bauxita se agrega a una disolución muy básica, el Al_2O_3 se disuelve debido a que el aluminio forma iones complejos, como el $Al(OH)_4^-$. Sin embargo, la impureza Fe_2O_3 no es anfótero y permanece como un sólido. La disolución se filtra y se elimina la impureza de hierro. Después el hidróxido de aluminio se precipita por la adición de un ácido. El hidróxido purificado recibe otros tratamientos y al final se obtiene aluminio metálico. (Sección 23.3)

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué tipo de comportamiento caracteriza a un óxido o hidróxido anfótero?

17.6 PRECIPITACIÓN Y SEPARACIÓN DE IONES

El equilibrio puede alcanzarse si comenzamos con las sustancias en cualquier lado de la ecuación química. El equilibrio entre $BaSO_4(s)$, $Ba^{2+}(ac)$ y $SO_4^{2-}(ac)$ (Ecuación 17.15) puede alcanzarse comenzando con $BaSO_4$ sólido. También puede lograrse comenzando con disoluciones de sales que contienen Ba^{2+} y SO_4^{2-}, digamos $BaCl_2$ y Na_2SO_4. Cuando estas dos disoluciones se mezclan, el $BaSO_4$ precipitará si el producto de las concentraciones de los iones iniciales, $Q = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ es mayor que K_{ps}.

Antes explicamos el uso del cociente de reacción, Q, para determinar el sentido en que debe avanzar la reacción para llegar al equilibrio. (Sección 15.6) Las posibles relaciones entre Q y K_{ps} se resumen de la siguiente forma:

- Si $Q > K_{ps}$, la precipitación ocurre hasta que $Q = K_{ps}$.
- Si $Q = K_{ps}$, existe el equilibrio (disolución saturada).
- Si $Q < K_{ps}$, el sólido se disuelve hasta que $Q = K_{ps}$.

EJERCICIO RESUELTO 17.15 | **Cómo predecir si se formará un precipitado**

¿Se formará un precipitado cuando se agrega 0.10 L de $Pb(NO_3)_2$ 8.0×10^{-3} *M* a 0.40 L de Na_2SO_4 5.0×10^{-3} *M*?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar si se formará un precipitado cuando se combinan dos disoluciones de sales.

Estrategia: Debemos determinar las concentraciones de todos los iones justo después de la mezcla de las disoluciones, y comparar el valor del cociente de reacción, *Q*, con la constante del producto de solubilidad, K_{ps}, para cualquier producto potencialmente insoluble. Los posibles productos de una metátesis son $PbSO_4$ y $NaNO_3$. Las sales de sodio son muy solubles; sin embargo, el $PbSO_4$ tiene una K_{ps} de 6.3×10^{-7} (apéndice D, y precipitará si las concentraciones de los iones Pb^{2+} y SO_4^{2-} son lo suficientemente elevadas para que *Q* exceda la K_{ps} de la sal.

Resolución: Cuando se mezclan las dos disoluciones, el volumen total se vuelve 0.10 L + 0.40 L = 0.50 L. El número de moles de Pb^{2+} en 0.10 L de $Pb(NO_3)_2$ 8.0×10^{-3} *M* es

$$(0.10\ \text{L})\left(8.0 \times 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 8.0 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

Por lo tanto, la concentración de Pb^{2+} en la mezcla de 0.50 L es

$$[Pb^{2+}] = \frac{8.0 \times 10^{-4}\ \text{mol}}{0.50\ \text{L}} = 1.6 \times 10^{-3}\ M$$

El número de moles de SO_4^{2-} en 0.40 L de Na_2SO_4 5.0×10^{-3} *M* es

$$(0.40\ \text{L})\left(5.0 \times 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) = 2.0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Por lo tanto, $[SO_4^{2-}]$ en la mezcla de 0.50 L es

$$[SO_4^{2-}] = \frac{2.0 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{0.50\ \text{L}} = 4.0 \times 10^{-3}\ M$$

Entonces tenemos

$$Q = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.6 \times 10^{-3})(4.0 \times 10^{-3}) = 6.4 \times 10^{-6}$$

Como $Q > K_{ps}$, el $PbSO_4$ precipitará.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Se formará un precipitado cuando 0.50 L de NaF 2.0×10^{-2} *M* se mezclen con 0.010 L de $Ca(NO_3)_2$ 1.0×10^{-2} *M*?
Respuesta: Sí, el CaF_2 precipitará debido a que $Q = 4.6 \times 10^{-8}$ es mayor que $K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11}$.

Precipitación selectiva de iones

Los iones pueden separarse uno de otro de acuerdo con las solubilidades de sus sales. Considere una disolución que contiene tanto Ag^+ como Cu^{2+}. Si se agrega HCl a la disolución, el AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$) precipita, mientras que el Cu^{2+} permanece en la disolución debido a que el $CuCl_2$ es soluble. La separación de los iones en una disolución acuosa utilizando un reactivo que forma un precipitado con uno o con varios de los iones, se conoce como *precipitación selectiva*.

EJERCICIO RESUELTO 17.16 | **Cálculo de concentraciones de iones por precipitación**

Una disolución contiene Ag^+ 1.0×10^{-2} *M* y Pb^{2+} 2.0×10^{-2} *M*. Cuando se agrega Cl^- a la disolución, tanto el AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$) como el $PbCl_2$ ($K_{ps} = 1.7 \times 10^{-5}$) precipitan de la disolución. ¿Qué concentración de Cl^- se necesita para que comience la precipitación de cada sal? ¿Qué sal precipita primero?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar la concentración de Cl^- necesaria para que comience la precipitación a partir de una disolución que contiene iones Ag^+ y Pb^{2+}, y predecir cuál cloruro metálico comenzará a precipitar primero.

Estrategia: Contamos con los valores de K_{ps} de los dos precipitados posibles. Utilizando esto y las concentraciones de los iones, podemos calcular qué concentración del ion Cl^- sería necesaria para comenzar la precipitación de cada uno. La sal que requiera la concentración más baja del ion Cl^- precipitará primero.

Resolución: En el caso del AgCl tenemos

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

Como la $[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-2}$ *M*, la mayor concentración de Cl^- que puede estar presente sin ocasionar la precipitación del AgCl, puede calcularse a partir de la expresión de la K_{ps}:

$$K_{ps} = [1.0 \times 10^{-2}][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[Cl^-] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.8 \times 10^{-8}\ M$$

Cualquier exceso de Cl^- con respecto a esta concentración tan pequeña ocasionará que el AgCl precipite de la disolución. Si procedemos de forma similar para el $PbCl_2$, tenemos

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1.7 \times 10^{-5}$$
$$[2.0 \times 10^{-2}][Cl^-]^2 = 1.7 \times 10^{-5}$$
$$[Cl^-]^2 = \frac{1.7 \times 10^{-5}}{2.0 \times 10^{-2}} = 8.5 \times 10^{-4}$$
$$[Cl^-] = \sqrt{8.5 \times 10^{-4}} = 2.9 \times 10^{-2}\ M$$

De este modo, una concentración de Cl^- en exceso con respecto a $2.9 \times 10^{-2}\ M$ ocasionará que el $PbCl_2$ precipite.

Si comparamos las concentraciones de Cl^- requeridas para precipitar cada sal, vemos que conforme se agrega Cl^- a la disolución, el AgCl precipitará primero debido a que requiere una concentración mucho menor de Cl^-. Por lo tanto, el Ag^+ puede separarse del Pb^{2+} agregando lentamente Cl^-, por lo que $[Cl^-]$ está entre $1.8 \times 10^{-8}\ M$ y $2.9 \times 10^{-2}\ M$.

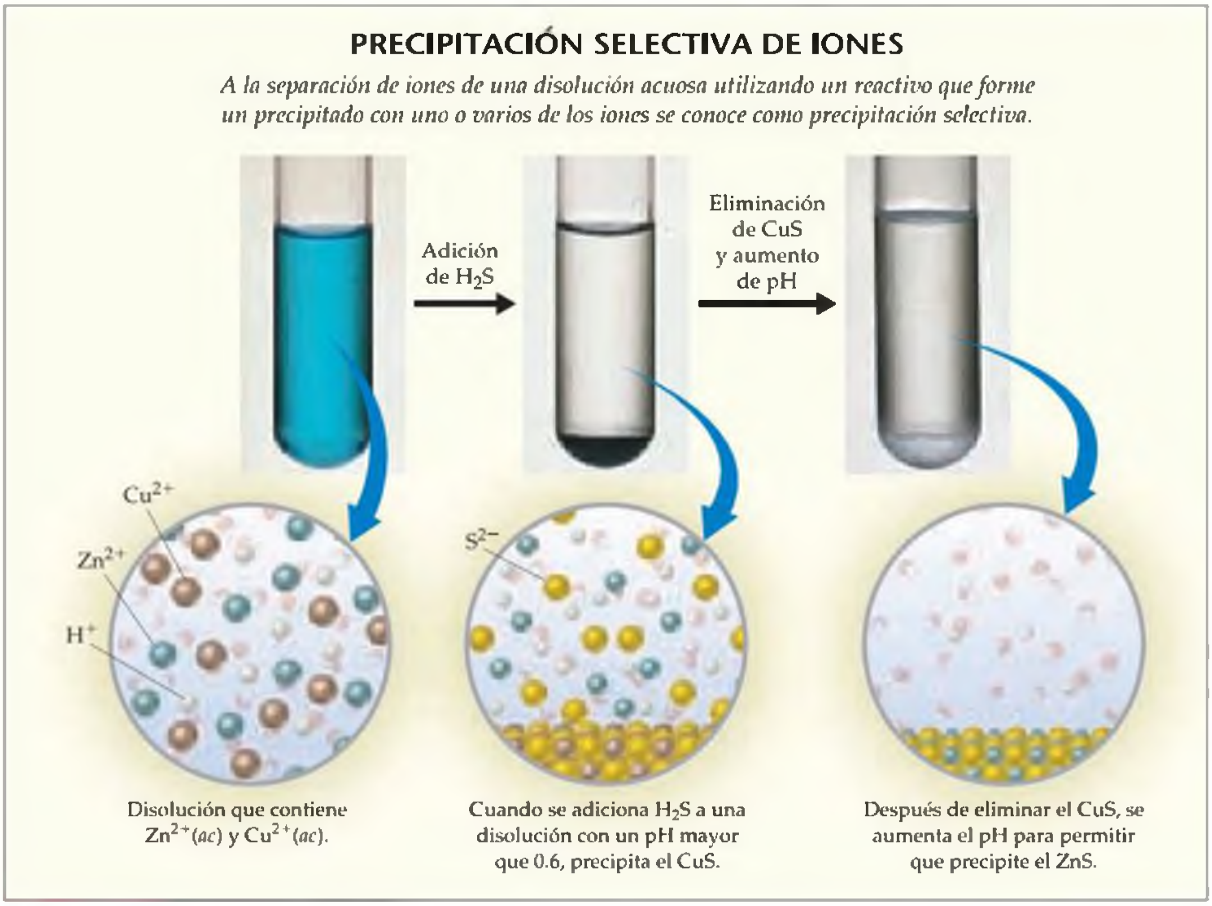
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una disolución consiste en Mg^{2+} 0.050 *M* y Cu^{2+} 0.020 *M*. ¿Cuál de los iones precipitará primero cuando se agregue OH^- a la disolución? ¿Qué concentración de OH^- se necesita para comenzar la precipitación de cada catión? [$K_{ps} = 1.8 \times 10^{-11}$ para el $Mg(OH)_2$, y $K_{ps} = 4.8 \times 10^{-20}$ para el $Cu(OH)_2$].

Respuesta: $Cu(OH)_2$ precipita primero. Éste comienza a precipitarse cuando $[OH^-]$ excede $1.5 \times 10^{-9}\ M$; $Mg(OH)_2$ comienza a precipitarse cuando $[OH^-]$ excede $1.9 \times 10^{-5}\ M$.

El ion sulfuro se utiliza con frecuencia para separar iones metálicos, debido a que las solubilidades de las sales de sulfuro abarcan un amplio intervalo y dependen en gran medida del pH de la disolución. Por ejemplo, el Cu^{2+} y Zn^{2+} pueden separarse mediante el burbujeo de H_2S gaseoso a través de una disolución acidificada. Como el CuS ($K_{ps} = 6 \times 10^{-37}$) es menos soluble que el ZnS ($K_{ps} = 2 \times 10^{-25}$), el CuS precipita de una disolución acidificada (pH = 1) mientras que el ZnS no lo hace (Figura 17.21▼):

$$Cu^{2+}(ac) + H_2S(ac) \rightleftharpoons CuS(s) + 2\,H^+(ac) \qquad [17.27]$$



▲ **Figura 17.21 Precipitación selectiva.**

El CuS puede separarse de la disolución de Zn^{2+} por filtración. El CuS puede entonces disolverse utilizando una concentración elevada de H^+, desplazando el equilibrio hacia la izquierda como se muestra en la ecuación 17.27.

PIÉNSELO UN POCO

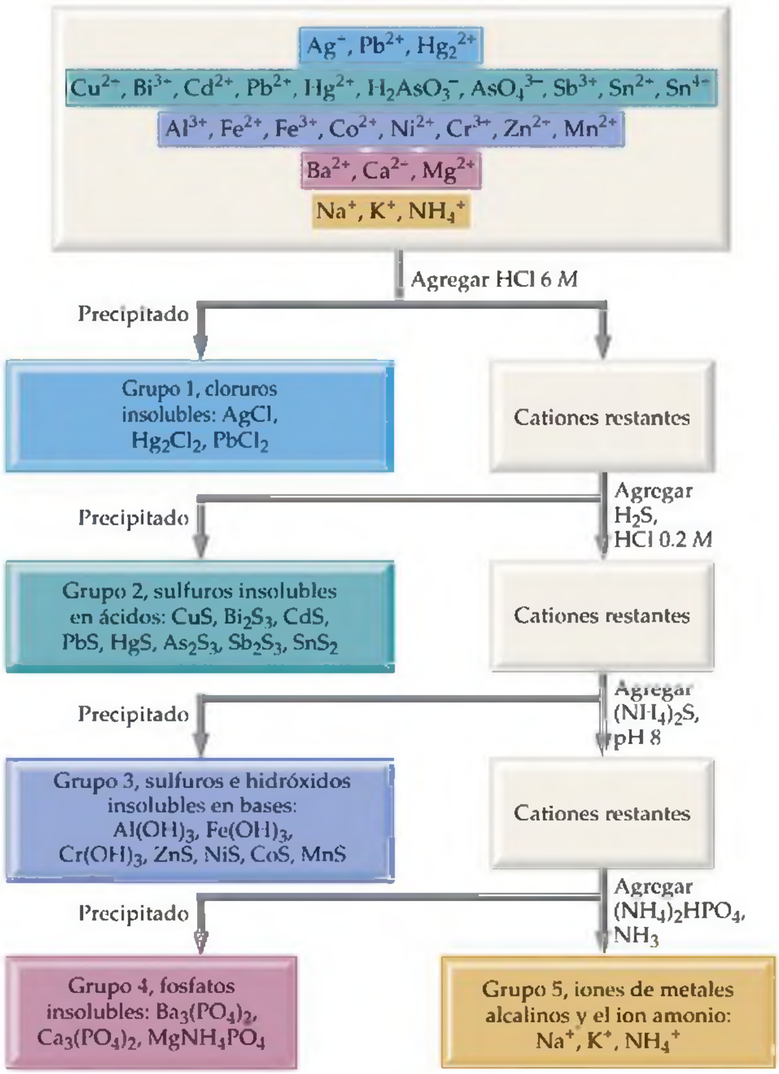
¿Qué condiciones experimentales dejarán la concentración más pequeña de iones Cu^{2+} en la disolución de acuerdo con la ecuación 17.27?

17.7 ANÁLISIS CUALITATIVO DE ELEMENTOS METÁLICOS

En este capítulo hemos visto varios ejemplos de equilibrios que involucran iones metálicos en disoluciones acuosas. En esta última sección veremos brevemente cómo podemos utilizar los equilibrios de solubilidad y la formación de iones complejos para detectar la presencia de iones metálicos específicos en una disolución. Antes del desarrollo de los instrumentos analíticos modernos, era necesario analizar las mezclas de metales en una muestra por medio de los llamados métodos químicos por vía húmeda. Por ejemplo, una muestra metálica que podía contener varios elementos metálicos se disolvió en una disolución ácida concentrada. Esta disolución luego fue probada de forma sistemática para evaluar la presencia de varios iones metálicos.

El **análisis cualitativo** determina únicamente la presencia o ausencia de un ion metálico en particular, mientras que el **análisis cuantitativo** determina qué cantidad de una sustancia dada está presente. Los métodos por vía húmeda del análisis cualitativo se han vuelto menos importantes como medios de análisis. Sin embargo, con frecuencia se utilizan en programas de laboratorio de química general para ilustrar equilibrios, para enseñar las propiedades de iones metálicos comunes en disolución y para desarrollar habilidades de laboratorio. En general dichos análisis proceden en tres etapas: (1) los iones se separan en grupos amplios de acuerdo con las propiedades de solubilidad. (2) Los iones individuales de cada grupo después se separan disolviendo en forma selectiva los miembros del grupo. (3) Los iones entonces se identifican por medio de pruebas específicas.

Un esquema de uso general divide los cationes comunes en cinco grupos, como muestra la figura 17.22 ►. El orden de adición de reactivos es importante. Las separaciones más selectivas, aquellas que involucran el número más pequeño de iones, se llevan a cabo primero. Las reacciones que se utilizan deben proceder casi hasta completarse, de tal forma que cualquier concentración de los cationes restantes en la disolución sea tan pequeña que no interfiera en pruebas posteriores. Veamos con más detalle cada uno de estos cinco grupos de cationes y analicemos brevemente la lógica que se utiliza en este esquema de análisis cualitativo.



▲ **Figura 17.22 Análisis cualitativo.** Un diagrama de flujo que muestra la separación de cationes en grupos, como parte de un esquema común para la identificación de cationes.

1. *Cloruros insolubles:* de los iones metálicos comunes, sólo el Ag^+, el Hg_2^{2+} y el Pb^{2+} forman cloruros insolubles. Por lo tanto, cuando se agrega HCl diluido a una mezcla de cationes, sólo precipitarán el AgCl, el Hg_2Cl_2 y el $PbCl_2$, y quedarán los demás cationes en la disolución. La ausencia de un precipitado indica que la disolución inicial no contiene Ag^+, Hg_2^{2+} o Pb^{2+}.

2. *Sulfuros insolubles en ácidos:* después de que se han eliminado todos los cloruros insolubles, la disolución restante, ahora ácida, se trata con H_2S. Sólo pueden precipitar los sulfuros metálicos más insolubles, es decir, CuS, Bi_2S_3, CdS, PbS, HgS, As_2S_3, Sb_2S_3 y SnS_2 (en el apéndice D, observe los valores tan pequeños de la K_{ps} de algunos de estos sulfuros). Aquellos iones metálicos cuyos sulfuros son de cierta forma más solubles, por ejemplo, el ZnS o el NiS, permanecen en la disolución.
3. *Sulfuros e hidróxidos insolubles en bases:* después de que la disolución se filtra para eliminar cualquier sulfuro insoluble en ácido, la disolución restante se vuelve ligeramente básica y se agrega $(NH_4)_2S$. En las disoluciones básicas la concentración de S^{2-} es mayor que en las disoluciones ácidas. Así, los productos iónicos para muchos de los sulfuros más solubles se forman para exceder sus valores de K_{ps} y que ocurra la precipitación. Los iones metálicos que precipitan en esta etapa son Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} y Mn^{2+} (de hecho, los iones Al^{3+}, Fe^{3+} y Cr^{3+} no forman sulfuros insolubles; en cambio, precipitan como hidróxidos insolubles al mismo tiempo).
4. *Fosfatos insolubles:* en este punto, la disolución sólo contiene iones metálicos que pertenecen a los grupos 1A y 2A de la tabla periódica. Al agregar $(NH_4)_2HPO_4$ a una disolución básica se precipitan los elementos Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+} del grupo 2A, debido a que estos metales forman fosfatos insolubles.
5. *Los iones de metales alcalinos y NH_4^+:* los iones que permanecen después de eliminar los fosfatos insolubles forman un grupo pequeño. Podemos evaluar la disolución original para cada ion de forma individual. Se puede utilizar una prueba a la flama para determinar la presencia de, por ejemplo, K^+, ya que la flama se torna de un color violeta característico si hay K^+ presente.

PIÉNSELO UN POCO

Si se forma un precipitado después de la adición de HCl a una disolución acuosa, ¿a qué conclusiones llega sobre el contenido de la disolución?

Se necesitan separaciones y evaluaciones adicionales para determinar cuáles iones están presentes en cada uno de los grupos. Por ejemplo, considere los iones del grupo de los cloruros insolubles. El precipitado que contiene los coluros metálicos se hierve en agua. El $PbCl_2$ es relativamente soluble en agua caliente, mientras que el AgCl y el Hg_2Cl_2 no lo son. La disolución caliente se filtra y al filtrado se le agrega una disolución de Na_2CrO_4. Si hay Pb^{2+} presente, se forma un precipitado amarillo de $PbCrO_4$. La prueba para el Ag^+ consiste en tratar al precipitado del cloruro metálico con amoniaco diluido.

Sólo el Ag^+ forma un complejo de amoniaco. Si en el precipitado hay AgCl, éste se disolverá en la disolución de amoniaco.

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2{}^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad [17.28]$$

Después de tratarla con amoniaco, la disolución se filtra y el filtrado se vuelve ácido mediante la adición de ácido nítrico. El ácido nítrico elimina al amoniaco de la disolución mediante la formación de NH_4^+ y se libera el ion Ag^+, el cual vuelve a formar el precipitado de AgCl.

$$Ag(NH_3)_2{}^+(ac) + Cl^-(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons AgCl(s) + 2\,NH_4{}^+(ac) \qquad [17.29]$$

Los análisis para iones individuales en los sulfuros insolubles en ácidos y bases son un poco más complejos, pero están involucrados los mismos principios generales. Los procedimientos detallados para realizar tales análisis aparecen en muchos manuales de laboratorio.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

Una muestra de 1.25 L de HCl gaseoso a 21 °C y 0.950 atm es burbujeado a través de 0.500 L de una disolución de NH_3 0.150 *M*. Calcule el pH de la disolución resultante asumiendo que todo el HCl se disuelve y que el volumen de la disolución permanece como 0.500 L.

SOLUCIÓN

El número de moles de HCl gaseoso se calcula a partir de la ley del gas ideal.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.950 \text{ atm})(1.25 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L-atm/mol-K})(294 \text{ K})} = 0.0492 \text{ mol HCl}$$

El número de moles de NH_3 en la disolución está dado por el producto del volumen de la disolución y su concentración.

$$\text{Moles } NH_3 = (0.500 \text{ L})(0.150 \text{ mol } NH_3/\text{L}) = 0.0750 \text{ mol } NH_3$$

El ácido HCl y la base NH_3 reaccionan y transfieren un protón del HCl al NH_3, produciendo iones NH_4^+ y Cl^-.

$$HCl(g) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Para determinar el pH de la disolución, primero calculamos la cantidad de cada reactivo y cada producto presente al final de la reacción.

	$HCl(g)$ +	$NH_3(ac)$ ⟶	$NH_4^+(ac)$ +	$Cl^-(ac)$
Antes de la adición	0.0492 mol	0 mol	0 mol	0 mol
Adición		0.0750 mol		
Después de la adición	0 mol	0.0258 mol	0.0492 mol	0.0492 mol

Entonces, la reacción produce una disolución que contiene una mezcla de NH_3, NH_4^+ y Cl^-. El NH_3 es una base débil ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$), el NH_4^+ es su ácido conjugado y el Cl^- no es ácido ni básico. Como consecuencia, el pH depende de $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$.

$$[NH_3] = \frac{0.0258 \text{ mol } NH_3}{0.500 \text{ L disoln}} = 0.0516\ M$$

$$[NH_4^+] = \frac{0.0492 \text{ mol } NH_4^+}{0.500 \text{ L disoln}} = 0.0984\ M$$

Podemos calcular el pH utilizando la K_b del NH_3 o la K_a del NH_4^+. Utilizando la expresión de K_b, tenemos

	$NH_3(ac)$	+ $H_2O(l)$ ⇌	$NH_4^+(ac)$	+ $OH^-(ac)$
Inicial	0.0516 *M*	—	0.0984 *M*	0
Cambio	$-x$ *M*	—	$+x$ *M*	$+x$ *M*
Equilibrio	$(0.0516 - x)$ *M*	—	$(0.0984 + x)$ *M*	x *M*

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0.0984 + x)(x)}{(0.0516 - x)} \simeq \frac{(0.0984)x}{0.0516} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = [OH^-] = \frac{(0.0516)(1.8 \times 10^{-5})}{0.0984} = 9.4 \times 10^{-6}\ M$$

Así, el pOH $= -\log(9.4 \times 10^{-6}) = 5.03$ y el pH $= 14.00 - \text{pOH} = 14.00 - 5.03 = 8.97$.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 17.1 En este capítulo consideramos varios tipos de equilibrios importantes que ocurren en disolución acuosa. Nuestro principal énfasis se ha centrado en los equilibrios ácido-base de las disoluciones que contienen dos o más solutos y en los equilibrios de solubilidad. La disociación de un ácido o base débil está representada por la presencia de un electrolito fuerte que proporciona un ion común al equilibrio. A este fenómeno se le conoce como **efecto del ion común**.

Sección 17.2 Un tipo particularmente importante de mezcla ácido-base es el de un par conjugado ácido-base débil. Tales mezclas funcionan como **disoluciones amortiguadoras (reguladoras)**. La adición de pequeñas cantidades de un ácido o base fuerte a una disolución amortiguadora ocasiona sólo cambios pequeños en el pH, debido a que la disolución amortiguadora reacciona con el ácido o base adicionado (las reacciones ácido fuerte-base fuerte, ácido fuerte-base débil y ácido débil-base fuerte proceden casi hasta completarse). Las disoluciones amortiguadoras en general se preparan a partir de un ácido débil y una sal de ese ácido o de una base débil y una sal de esa base. Dos características importantes de una disolución amortiguadora son su **capacidad amortiguadora** y su pH. El pH puede calcularse utilizando K_a o K_b. La relación entre pH, pK_a y las concentraciones de un ácido y su base conjugada puede expresarse mediante la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

Sección 17.3 La gráfica del pH de un ácido (o base) como una función del volumen de una base adicionada (o ácido) se conoce como **curva de titulación de pH**. Las curvas de titulación ayudan a seleccionar un indicador de pH adecuado para una titulación ácido-base. La curva de titulación ácido fuerte-base fuerte exhibe un gran cambio en el pH en la cercanía del punto de equivalencia; en el punto de equivalencia de esta titulación, el pH = 7. En el caso de las titulaciones ácido fuerte-base débil o ácido débil-base fuerte, el cambio de pH en la cercanía del punto de equivalencia no es tan grande. Además, el pH en el punto de equivalencia no es 7 en ninguno de estos casos. En cambio, es el pH de la disolución de la sal que resulta de la reacción de neutralización. Es posible calcular el pH en cualquier punto de la curva de titulación si primero consideramos los efectos de la reacción entre el ácido y la base sobre las concentraciones de la disolución, y después analizamos los equilibrios que involucran las especies de los solutos restantes.

Sección 17.4 El equilibrio entre un compuesto sólido y sus iones en disolución proporciona un ejemplo de equilibrio heterogéneo. La **constante del producto de solubilidad** (o simplemente el **producto de solubilidad**), K_{ps}, es una constante de equilibrio que expresa de manera cuantitativa el grado de disolución de un compuesto. La K_{ps} puede utilizarse para calcular la solubilidad de un compuesto iónico, y la solubilidad puede utilizarse para calcular la K_{ps}.

Sección 17.5 Diversos factores experimentales, incluyendo la temperatura, afectan las solubilidades de los compuestos iónicos en agua. La solubilidad de un compuesto iónico ligeramente soluble disminuye por la presencia de un segundo soluto que proporciona un ion común (el efecto del ion común). La solubilidad de compuestos que contienen aniones básicos aumenta conforme la disolución se hace más ácida (a medida que el pH disminuye). Las sales con aniones de basicidad despreciable (aquellos aniones de ácidos fuertes) no se ven afectados por los cambios de pH.

La solubilidad de sales metálicas también es afectada por la presencia de ciertas bases de Lewis que reaccionan con iones metálicos para formar **iones complejos** estables. La formación de un ion complejo en disolución acuosa involucra el desplazamiento de moléculas de agua unidas al ion metálico originado por las bases de Lewis (como el NH_3 y el CN^-). El grado de formación de tales complejos se expresa de manera cuantitativa por medio de la **constante de formación** del ion complejo. Los **óxidos e hidróxidos anfóteros** son aquellos que son ligeramente solubles en agua pero que se disuelven si se les agrega un ácido o una base. Las reacciones ácido-base que involucran grupos OH^- o H_2O unidos a iones metálicos dan lugar al anfoterismo.

Sección 17.6 La comparación del producto iónico, Q, con el valor de la K_{ps} puede utilizarse para predecir si se formará un precipitado cuando se mezclan disoluciones o si una sal ligeramente soluble se disolverá bajo diversas condiciones. Se forman precipitados cuando $Q > K_{ps}$. Los iones pueden separarse unos de otros, de acuerdo con las solubilidades de sus sales.

Sección 17.7 Los elementos metálicos presentan grandes diferencias en las solubilidades de sus sales, en su comportamiento ácido-base y en su tendencia a formar iones complejos. Estas diferencias pueden utilizarse para separar y detectar la presencia de iones metálicos en las mezclas. El **análisis cualitativo** determina la presencia o ausencia de especies en una muestra, mientras que el **análisis cuantitativo** determina qué cantidad de cada especie está presente. El análisis cualitativo de los iones metálicos en disolución puede llevarse a cabo separando los iones en grupos de acuerdo con las reacciones de precipitación, y luego analizando cada grupo para separar e identificar los iones metálicos individuales.

HABILIDADES CLAVE

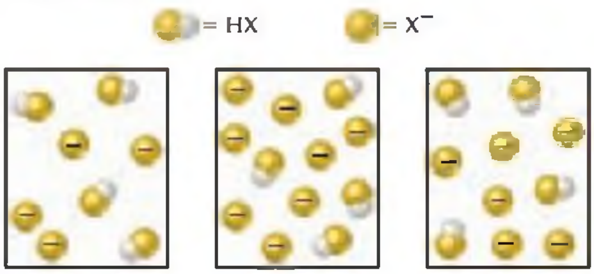
- Describir el efecto del ion común.
- Explicar cómo funciona una disolución amortiguadora.
- Calcular el pH de una disolución amortiguadora.
- Calcular el pH de una disolución amortiguadora después de la adición de cantidades pequeñas de un ácido fuerte o una base fuerte.
- Calcular el pH en cualquier punto de una titulación ácido-base de un ácido fuerte con una base fuerte.
- Calcular el pH en cualquier punto de una titulación de un ácido débil con una base fuerte o de una base débil con un ácido fuerte.
- Comprender las diferencias entre las curvas de titulación de un ácido fuerte con una base fuerte con aquellas en las que el ácido o la base es débil.
- Calcular la K_{ps} a partir de la solubilidad molar, y la solubilidad molar a partir de la K_{ps}.
- Calcular la solubilidad molar en presencia de un ion común.
- Predecir el efecto del pH sobre la solubilidad.
- Predecir si se formará un precipitado cuando se mezclan disoluciones comparando el Q y la K_{ps}.
- Calcular las concentraciones de los iones necesarias para que comience la precipitación.
- Explicar el efecto de la formación de iones complejos sobre la solubilidad.

ECUACIONES CLAVE

- $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \dfrac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$ [17.9] Ecuación Henderson-Hasselbalch, utilizada para calcular el pH de una disolución amortiguadora a partir de las concentraciones de un par conjugado ácido-base

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

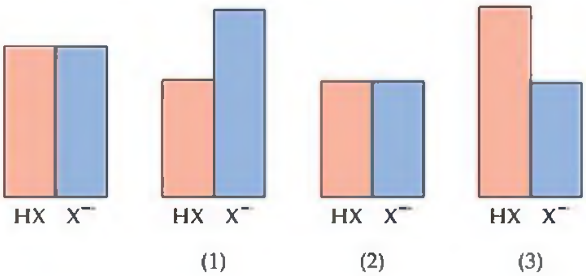
17.1 Las siguientes figuras representan disoluciones acuosas que contienen un ácido débil, HX, y su base conjugada, X^-. No aparecen moléculas de agua ni cationes. ¿Qué disolución tiene el pH más elevado? Explique su respuesta. [Sección 17.1]



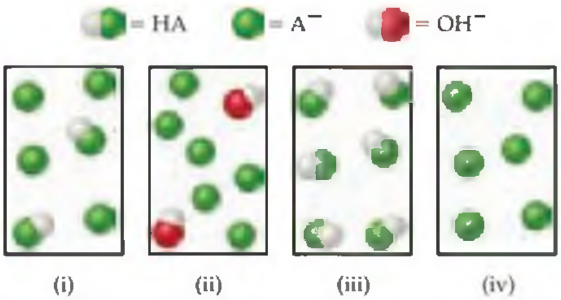
17.2 El vaso de precipitados de la derecha contiene una disolución de ácido acético 0.1 M con anaranjado de metilo como indicador. El vaso de precipitados de la izquierda contiene una mezcla de ácido acético 0.1 M y acetato de sodio 0.1 M con anaranjado de metilo. **(a)** Utilizando la figura 16.7, estime el pH de cada disolución, y explique la diferencia. **(b)** ¿Cuál disolución es capaz de mantener mejor su pH cuando se agregan cantidades pequeñas de NaOH? Explique su respuesta. [Secciones 17.1 y 17.2]

17.3 Una disolución amortiguadora contiene un ácido débil, HX y su base conjugada. El ácido débil tiene un pK_a de 4.5, y la disolución amortiguadora tiene un pH de 4.3. Sin realizar cálculos, prediga si $[HX] = [X^-]$, $[HX] > [X^-]$ o $[HX] < [X^-]$. Explique su respuesta. [Sección 17.2].

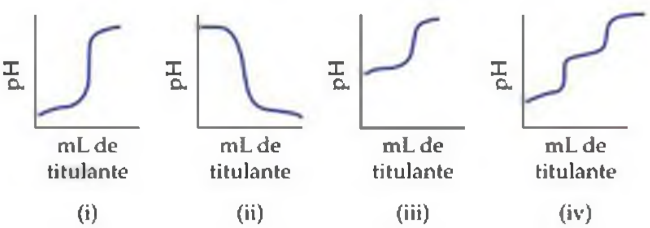
17.4 El dibujo de la izquierda representa a una disolución amortiguadora compuesta por concentraciones iguales de un ácido débil, HX y su base conjugada, X^-. Las alturas de las columnas son proporcionales a las concentraciones de los componentes de la disolución amortiguadora. **(a)** ¿Cuál de los tres dibujos, (1), (2) o (3), representa a la disolución amortiguadora después de la adición de un ácido fuerte? **(b)** ¿Cuál de los tres representa a la disolución amortiguadora después de la adición de una base fuerte? **(c)** ¿Cuál de los tres representa una situación que no puede darse a partir de la adición de un ácido o una base? [Sección 17.2]



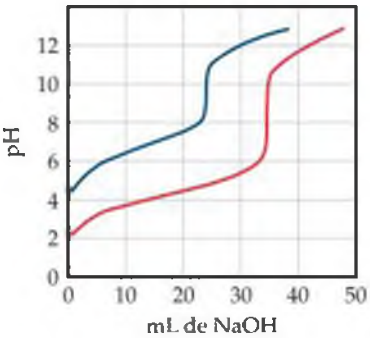
17.5 Los siguientes dibujos representan disoluciones en varias etapas de la titulación de un ácido débil, HA, con NaOH (por claridad omitimos los iones Na^+ y las moléculas de agua). ¿A qué región de la curva de titulación corresponde cada dibujo: **(a)** antes de la adición de NaOH, **(b)** después de la adición de NaOH pero antes del punto de equivalencia, **(c)** el punto de equivalencia, **(d)** después del punto de equivalencia? [Sección 17.3]



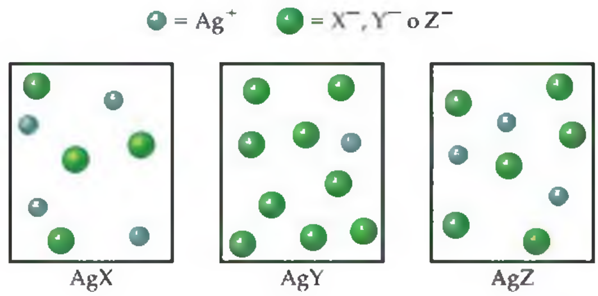
17.6 Relacione las siguientes descripciones de curvas de titulación con los diagramas: **(a)** un ácido fuerte añadido a una base fuerte, **(b)** una base fuerte añadida a un ácido débil, **(c)** una base fuerte añadida a un ácido fuerte, **(d)** una base fuerte añadida a un ácido poliprótico. [Sección 17.3]



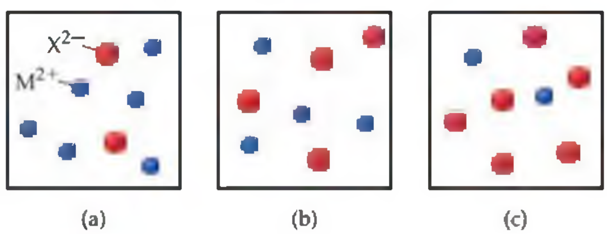
17.7 Se titulan volúmenes iguales de dos ácidos con NaOH 0.10 *M*, lo que da como resultado las dos curvas de titulación que aparecen en la siguiente figura. **(a)** ¿Qué curva corresponde a la disolución ácida más concentrada? **(b)** ¿Cuál corresponde al ácido con la K_a más grande? Explique su respuesta. [Sección 17.3]



17.8 Los siguientes dibujos representan las disoluciones saturadas de tres compuestos iónicos de plata, AgX, AgY y AgZ (los cationes Na^+, los cuales también pueden estar presentes para equilibrar las cargas, no se muestran). ¿Cuál compuesto tiene la K_{ps} más pequeña? [Sección 17.4]

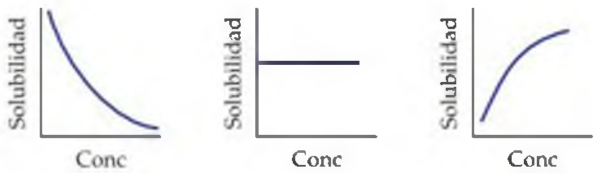


17.9 Las figuras de abajo representan a los iones de una disolución acuosa saturada del compuesto iónico ligeramente soluble MX: $MX(s) \rightleftharpoons M^{2+}(ac) + X^{2-}(ac)$. (Sólo se muestran los iones M^{2+} y X^{2-}). **(a)** ¿Qué figura representa una disolución que se preparó disolviendo MX en agua? **(b)** ¿Qué figura representa una disolución que se preparó disolviendo MX en una disolución que contiene Na_2X? **(c)** Si X^{2-} es un anión básico, ¿qué figura representa una disolución saturada con el pH más bajo? **(d)** Si fuera a calcular la K_{ps} de MX, ¿obtendría el mismo valor en cada uno de los tres escenarios? ¿Por qué sí o por qué no? [Secciones 17.4 y 17.5].

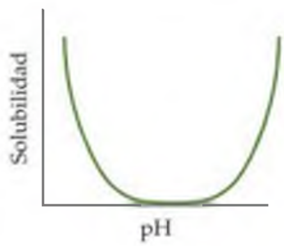


17.10 Las siguientes gráficas representan el comportamiento del $BaCO_3$ bajo diferentes condiciones. En cada caso, el eje vertical indica la solubilidad del $BaCO_3$ y el eje horizontal representa la concentración de algún otro reactivo. **(a)** ¿Qué gráfica representa lo que le ocurre a la solubilidad del

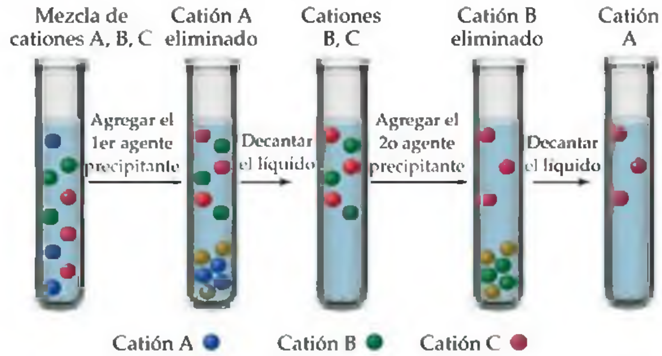
$BaCO_3$ cuando se le añade HNO_3? **(b)** ¿Qué gráfica representa lo que le ocurre a la solubilidad del $BaCO_3$ cuando se le agrega N_2CO_3? **(c)** ¿Cuál representa lo que le ocurre a la solubilidad del $BaCO_3$ cuando se le agrega $NaNO_3$? [Sección 17.5]



17.11 ¿Cuál es el nombre dado al tipo de comportamiento que presenta un hidróxido metálico en esta gráfica? [Sección 17.5].



17.12 Se separan tres cationes, Ni^{2+}, Cu^{2+} y Ag^+ utilizando dos agentes precipitantes distintos. De acuerdo con la figura 17.22, ¿cuáles son los dos agentes precipitantes que podrían utilizarse? Empleando estos agentes, indique cuál de los cationes es A, cuál es B y cuál es C. [Sección 17.7]



EJERCICIOS

El efecto del ion común

17.13 **(a)** ¿Cuál es el efecto del ion común? **(b)** Mencione un ejemplo de una sal que pueda disminuir la ionización del HNO_2 en disolución.

17.14 **(a)** Considere el equilibrio $B(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB^+(ac) + OH^-(ac)$. Utilizando el principio de Le Châtelier, explique el efecto de la presencia de una sal de HB^+ sobre la ionización de B. **(b)** Mencione un ejemplo de una sal que puede disminuir la ionización del NH_3 en disolución.

17.15 Utilice la información del apéndice D para calcular el pH de **(a)** una disolución que es 0.060 M en propionato de potasio (C_2H_5COOK o $KC_3H_5O_2$) y 0.085 M en ácido propiónico (C_2H_5COOH o $HC_3H_5O_2$); **(b)** una disolución que es 0.075 M en trimetilamina, $(CH_3)_3N$, y 0.10 M en cloruro de trimetilamonio, $(CH_3)_3NHCl$; **(c)** una disolución que se preparó mezclando 50.0 mL de ácido acético 0.15 M y 50.0 mL de acetato de sodio 0.20 M.

17.16 Utilice la información del apéndice D para calcular el pH de **(a)** una disolución que es 0.150 M en formato de sodio ($HCOONa$) y 0.200 M en ácido fórmico ($HCOOH$); **(b)** una disolución que es 0.210 M en piridina (C_5H_5N) y 0.350 M en cloruro de piridina (C_5H_5NHCl); **(c)** una disolución que se prepara combinando 125 mL de ácido fluorhídrico 0.050 M con 50.0 mL de fluoruro de sodio 0.10 M.

17.17 **(a)** Calcule el porcentaje de ionización del ácido butanoico 0.0075 M ($K_a = 1.5 \times 10^{-5}$). **(b)** Calcule el porcentaje de ionización del ácido butanoico 0.0075 M en una disolución que contiene butanoato de sodio 0.085 M.

17.18 **(a)** Calcule el porcentaje de ionización del ácido láctico 0.085 M ($K_a = 1.4 \times 10^{-4}$). **(b)** Calcule el porcentaje de ionización del ácido láctico 0.095 M en una disolución que contiene lactato de sodio 0.0075 M.

Disoluciones amortiguadoras

17.19 Explique por qué una mezcla de CH_3COOH y CH_3COONa puede actuar como una disolución amortiguadora, mientras que una mezcla de HCl y $NaCl$ no puede hacerlo.

17.20 Explique por qué una mezcla que se forma mezclando 100 mL de CH_3COOH 0.100 M y 50 mL de $NaOH$ 0.100 M actuará como una disolución amortiguadora.

17.21 **(a)** Calcule el pH de una disolución amortiguadora que es 0.12 M en ácido láctico y 0.11 M en lactato de sodio. **(b)** Calcule el pH de una disolución amortiguadora formada por la mezcla de 85 mL de ácido láctico 0.13 M y 95 mL de lactato de sodio 0.15 M.

17.22 **(a)** Calcule el pH de una disolución amortiguadora que es 0.105 M en $NaHCO_3$ y 0.125 M en Na_2CO_3. **(b)** Calcule el pH de una disolución formada por la mezcla de 65 mL de $NaHCO_3$ 0.20 M con 75 mL de Na_2CO_3 0.15 M.

17.23 Una disolución amortiguadora se prepara añadiendo 20.0 g de ácido acético (CH_3COOH) y 20.0 g de acetato de sodio (CH_3COONa) a suficiente agua para formar 2.00 L de disolución. **(a)** Determine el pH de la disolución amortiguadora. **(b)** Escriba la ecuación iónica completa de la reacción que ocurre cuando se agregan unas cuantas gotas de ácido clorhídrico a la disolución amortiguadora. **(c)** Escriba la ecuación iónica completa para la reacción que ocurre cuando se agregan unas cuantas gotas de disolución de hidróxido de sodio a la disolución amortiguadora.

17.24 Se prepara una disolución amortiguadora añadiendo 7.00 g de amoniaco (NH_3) y 20.0 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) a suficiente agua para formar 2.50 L de disolución. **(a)** ¿Cuál es el pH de esta disolución amortiguadora? **(b)** Escriba la ecuación iónica completa para la reacción que ocurre cuando se agregan unas cuantas gotas de ácido nítrico a la disolución amortiguadora. **(c)** Escriba la ecuación iónica completa para la reacción que ocurre cuando se agregan unas cuantas gotas de disolución de hidróxido de potasio a la disolución amortiguadora.

17.25 ¿Cuántos moles de hipobromito de sodio (NaBrO) deben añadirse a 1.00 L de ácido hipobromoso (HBrO) 0.050 *M* para formar una disolución amortiguadora con un pH de 9.15? Asuma que no ocurre un cambio de volumen cuando se agrega el NaBrO.

17.26 ¿Cuántos gramos de lactato de sodio [$CH_3CH(OH)COONa$ o $NaC_3H_5O_3$] deben agregarse a 1.00 L de ácido láctico [$CH_3CH(OH)COOH$ o $HC_3H_5O_3$] 0.150 *M* para formar una disolución amortiguadora con un pH de 4.00? Asuma que no hay cambio de volumen cuando se agrega el lactato de sodio.

17.27 Una disolución amortiguadora contiene 0.10 mol de ácido acético y 0.13 mol de acetato de sodio en 1.00 L. **(a)** ¿Cuál es el pH de esta disolución amortiguadora? **(b)** ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de que se le adicionan 0.02 mol de KOH? **(c)** ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de la adición de 0.02 mol de HNO_3?

17.28 Una disolución amortiguadora contiene 0.10 mol de ácido propiónico (C_2H_5COOH) y 0.13 mol de propionato de sodio (C_2H_5COONa) en 1.50 L. **(a)** ¿Cuál es el pH de esta disolución amortiguadora? **(b)** ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de la adición de 0.01 mol de NaOH? **(c)** ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de la adición de 0.01 mol de HI?

17.29 **(a)** ¿Cuál es la relación de HCO_3^- con respecto al H_2CO_3 en la sangre con un pH de 7.4? **(b)** ¿Cuál es la relación del HCO_3^- con respecto al H_2CO_3 en un maratonista exhausto cuyo pH sanguíneo es de 7.1?

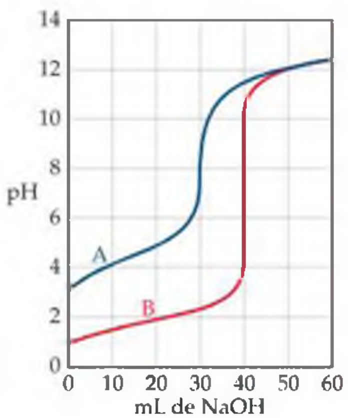
17.30 Una disolución amortiguadora que consiste en $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} ayuda a controlar el pH de los fluidos fisiológicos. Muchas bebidas carbonatadas también utilizan este sistema amortiguador. ¿Cuál es el pH de una bebida en la que los componentes amortiguadores principales son 6.5 g de NaH_2PO_4 y 8.0 g de Na_2HPO_4 por 355 mL de disolución?

17.31 Se le pide que prepare una disolución amortiguadora a un pH de 3.50 y tiene las siguientes disoluciones 0.10 *M* disponibles: HCOOH, CH_3COOH, H_3PO_4, HCOONa, CH_3COONa y NaH_2PO_4. ¿Cuál de estas disoluciones utilizaría? ¿Cuántos mililitros de cada disolución utilizaría para preparar aproximadamente un litro de la disolución amortiguadora?

17.32 Se le pide que prepare una disolución amortiguadora a un pH de 4.80 y tiene las siguientes disoluciones 0.10 *M* disponibles: ácido fórmico, formato de sodio, ácido propiónico, propionato de sodio, ácido fosfórico y dihidrógeno fosfato de sodio. ¿Cuál de estas disoluciones utilizaría? ¿Cuántos mililitros de cada disolución utilizaría para preparar aproximadamente un litro de la disolución amortiguadora?

Titulaciones ácido-base

17.33 La siguiente gráfica muestra las curvas de titulación de dos ácidos monopróticos. **(a)** ¿Cuál es la curva que corresponde al ácido fuerte? **(b)** ¿Cuál es el pH aproximado en el punto de equivalencia de cada titulación? **(c)** ¿Cómo se comparan las concentraciones originales de los dos ácidos si se titulan 40.0 mL de cada uno con una base 0.100 *M* en el punto de equivalencia?



17.34 ¿Cómo difiere la titulación de un ácido fuerte monoprótico con una base fuerte de la titulación de un ácido débil monoprótico con una base fuerte, con respecto a lo siguiente: **(a)** cantidad de base requerida para alcanzar el punto de equivalencia, **(b)** el pH al comienzo de la titulación, **(c)** el pH en el punto de equivalencia, **(d)** el pH después de la adición de un ligero exceso de base, **(e)** la elección de un indicador para determinar el punto de equivalencia?

17.35 Prediga si el punto de equivalencia de cada una de las siguientes titulaciones se encuentra por arriba, por debajo o en un pH de 7: **(a)** $NaHCO_3$ titulado con NaOH, **(b)** NH_3 titulado con HCl, **(c)** KOH titulado con HBr.

17.36 Prediga si el punto de equivalencia de cada una de las siguientes titulaciones se encuentra por arriba, por debajo o en un pH de 7: **(a)** ácido fórmico titulado con NaOH, **(b)** hidróxido de calcio titulado con ácido perclórico, **(c)** piridina titulada con ácido nítrico.

17.37 Dos ácidos monopróticos, ambos con una concentración 0.100 *M*, se titulan con NaOH 0.100 *M*. El pH del HX en el punto de equivalencia es 8.8, y el de HY es 7.9. (a) ¿Cuál es el ácido más débil? (b) ¿Cuáles indicadores de la figura 16.7 podrían utilizarse para titular cada uno de estos ácidos?

17.38 Asuma que 30.0 mL de una disolución 0.10 *M* de una base débil B que acepta un protón se titula con una disolución 0.10 *M* del ácido fuerte monoprótico HX. **(a)** ¿Cuántos moles de HX se han agregado en el punto de equivalencia? **(b)** ¿Cuál es la forma predominante de B en el punto de equivalencia? **(c)** ¿Qué factor determina el pH en el punto de equivalencia? **(d)** ¿Qué indicador, fenolftaleína o rojo de metilo, será la mejor elección para esta titulación?

17.39 ¿Cuántos mililitros de NaOH 0.0850 *M* se requieren para titular cada una de las siguientes disoluciones en el punto de equivalencia: **(a)** 40.0 mL de HNO_3 0.0900 *M*, **(b)** 35.0 mL de CH_3COOH 0.0850 *M*, **(c)** 50.0 mL de una disolución que contiene 1.85 g de HCl por litro?

17.40 ¿Cuántos mililitros de HCl 0.105 *M* se requieren para titular cada una de las siguientes disoluciones en el punto de equivalencia: **(a)** 45.0 mL de NaOH 0.0950 *M*, **(b)** 22.5 mL de NH_3 0.118 *M*, **(c)** 125.0 mL de una disolución que contiene 1.35 g de NaOH por litro?

17.41 Una muestra de 20.0 mL de una disolución de HBr 0.200 *M* se titula con una disolución de NaOH 0.200 *M*. Calcule el pH de la disolución después de que se agregan los siguientes volúmenes de base: **(a)** 15.0 mL, **(b)** 19.9 mL, **(c)** 20.0 mL, **(d)** 20.1 mL, **(e)** 35.0 mL.

17.42 Una muestra de 30.0 mL de KOH 0.150 *M* se titula con una disolución de $HClO_4$ 0.125 *M*. Calcule el pH después de que se agregan los siguientes volúmenes de ácido: **(a)** 30.0 mL, **(b)** 35.0 mL, **(c)** 36.0 mL, **(d)** 37.0 mL, **(e)** 40.0 mL.

17.43 Una muestra de 35.0 mL de ácido acético (CH_3COOH) 0.150 *M* se titula con una disolución de NaOH 0.150 *M*. Calcule el pH después de que se agregan los siguientes volúmenes de base: **(a)** 0 mL, **(b)** 17.5 mL, **(c)** 34.5 mL, **(d)** 35.0 mL, **(e)** 35.5 mL, **(f)** 50.0 mL.

17.44 Considere la titulación de 30.0 mL de NH_3 0.030 *M* con HCl 0.025 *M*. Calcule el pH después de que se agregan los siguientes volúmenes de titulante: **(a)** 0 mL, **(b)** 10.0 mL, **(c)** 20.0 mL, **(d)** 35.0 mL, **(e)** 36.0 mL, **(f)** 37.0 mL.

17.45 Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de disoluciones 0.200 *M* de cada una de las siguientes bases con HBr 0.200 *M*: **(a)** hidróxido de sodio (NaOH), **(b)** hidroxilamina (NH_2OH), **(c)** anilina ($C_6H_5NH_2$).

17.46 Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de disoluciones 0.100 *M* de cada uno de los siguientes ácidos con NaOH 0.080 *M*: **(a)** ácido bromhídrico (HBr), **(b)** ácido láctico [$CH_3CH(OH)COOH$], **(c)** hidrógeno cromato de sodio ($NaHCrO_4$).

Equilibrios de solubilidad y factores que influyen en la solubilidad

17.47 **(a)** ¿Por qué la concentración de un sólido no disuelto no se incluye explícitamente en la expresión de la constante del producto de solubilidad? **(b)** Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para cada uno de los siguientes electrolitos fuertes: AgI, $SrSO_4$, $Fe(OH)_2$ y Hg_2Br_2.

17.48 **(a)** Explique la diferencia entre solubilidad y constante del producto de solubilidad. **(b)** Escriba la expresión de la constante del producto de solubilidad para cada uno de los siguientes compuestos iónicos: $MnCO_3$, $Hg(OH)_2$ y $Cu_3(PO_4)_2$.

17.49 **(a)** Si la solubilidad molar del CaF_2 a 35 °C es 1.24×10^{-3} mol/L, ¿cuál es la K_{ps} a esta temperatura? **(b)** Se encontró que 1.1×10^{-2} g de SrF_2 se disuelven por cada 100 mL de disolución acuosa a 25 °C. Calcule el producto de solubilidad para el SrF_2. **(c)** La K_{ps} del $Ba(IO_3)_2$ a 25 °C es 6.0×10^{-10}. ¿Cuál es la solubilidad molar del $Ba(IO_3)_2$?

17.50 **(a)** La solubilidad molar del $PbBr_2$ a 25 °C es 1.0×10^{-2} mol/L. Calcule la K_{ps}. **(b)** Si 0.0490 g de $AgIO_3$ se disuelven por litro de disolución, calcule la constante del producto de solubilidad. **(c)** Utilizando el valor de K_{ps} adecuado que aparece en el apéndice D, calcule la solubilidad del $Cu(OH)_2$ en gramos por litro de disolución.

17.51 A 25 °C 1.00 L de una disolución saturada con oxalato de calcio (CaC_2O_4) contiene 0.0061 g de CaC_2O_4. Calcule la constante del producto de solubilidad para esta sal a 25 °C.

17.52 A 25 °C 1.00 L de una disolución saturada con yoduro de plomo(II) contiene 0.54 g de PbI_2. Calcule la constante del producto de solubilidad para esta sal a 25 °C.

17.53 Utilizando el apéndice D, calcule la solubilidad molar del AgBr en **(a)** agua pura, **(b)** una disolución de $AgNO_3$ 3.0×10^{-2} *M*, **(c)** una disolución de NaBr 0.10 *M*.

17.54 Calcule la solubilidad del LaF_3 en gramos por litro en **(a)** agua pura, **(b)** una disolución de KF 0.010 *M*, **(c)** una disolución de $LaCl_3$ 0.050 *M*.

17.55 Calcule la solubilidad del $Mn(OH)_2$ en gramos por litro cuando se amortigua a un pH de **(a)** 7.0, **(b)** 9.5, **(c)** 11.8.

17.56 Calcule la solubilidad molar del $Fe(OH)_2$ cuando se amortigua a un pH de **(a)** 8.0, **(b)** 10.0, **(c)** 12.0.

17.57 ¿Cuáles de las siguientes sales serán sustancialmente más solubles en disoluciones ácidas que en agua pura: **(a)** $ZnCO_3$, **(b)** ZnS, **(c)** BiI_3, **(d)** AgCN, **(e)** $Ba_3(PO_4)_2$?

17.58 Para cada una de las siguientes sales ligeramente solubles, escriba la ecuación iónica neta, si la hay, para la reacción con ácido: **(a)** MnS, **(b)** PbF_2, **(c)** $AuCl_3$, **(d)** $Hg_2C_2O_4$, **(e)** CuBr.

17.59 A partir del valor de K_f que aparece en la tabla 17.1, calcule la concentración de Cu^{2+} en 1.0 L de una disolución que contiene un total de 1×10^{-3} mol del ion cobre(II) y que es 0.10 *M* en NH_3.

17.60 ¿Hasta qué concentración final de NH_3 debe ajustarse una disolución para sólo disolver 0.020 mol de NiC_2O_4 ($K_{ps} = 4 \times 10^{-10}$) en 1.0 L de disolución? (*Sugerencia*: puede ignorar la hidrólisis del $C_2O_4^{2-}$, debido a que la disolución será muy básica).

17.61 Utilizando los valores de K_{ps} para el AgI y de K_f para el $Ag(CN)_2^-$, calcule la constante de equilibrio para la reacción:

$$AgI(s) + 2CN^-(ac) \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-(ac) + I^-(ac)$$

17.62 Utilizando el valor de K_{ps} para el Ag_2S, K_{a1} y K_{a2} para el H_2S, y $K_f = 1.1 \times 10^5$ para el $AgCl_2^-$, calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción:

$$Ag_2S(s) + 4\,Cl^-(ac) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons 2\,AgCl_2^-(ac) + H_2S(ac)$$

Precipitación; análisis cualitativo

17.63 **(a)** ¿El $Ca(OH)_2$ precipitará de la disolución si el pH de una disolución de $CaCl_2$ 0.050 *M* se ajusta a 8.0? **(b)** ¿El Ag_2SO_4 precipitará cuando se mezclen 100 mL de $AgNO_3$ 0.050 *M* con 10 mL de una disolución de Na_2SO_4 5.0×10^{-2} *M*?

17.64 **(a)** El $Co(OH)_2$ precipitará de la disolución si el pH de una disolución de $Co(NO_3)_2$ 0.020 *M* se ajusta a 8.5? **(b)** ¿El $AgIO_3$ precipitará cuando se mezclen 20 mL de $AgNO_3$ 0.010 *M* con 10 mL de una disolución de $NaIO_3$ 0.015 *M*? (La K_{ps} del $AgIO_3$ es 3.1×10^{-8}).

17.65 Calcule el pH mínimo necesario para precipitar $Mn(OH)_2$ de forma tan completa que la concentración de Mn^{2+} sea menor que 1 μg por litro [1 parte por billón (ppb)].

17.66 Suponga que 10 mL de una muestra de una disolución se analizarán para detectar al ion Cl^- mediante la adición de una gota (0.2 mL) de $AgNO_3$ 0.10 *M*. ¿Cuál es el número mínimo de gramos de Cl^- que debe estar presente para que se forme $AgCl(s)$?

17.67 Una disolución contiene Ag^+ 2.0×10^{-4} *M* y Pb^{2+} 1.5×10^{-3} *M*. Si se agrega NaI, ¿cuál precipitará primero, el AgI ($K_{ps} = 8.3 \times 10^{-17}$) o el PbI_2 ($K_{ps} = 7.9 \times 10^{-9}$)? Especifique la concentración de I^- que se necesita para comenzar la precipitación.

17.68 Una disolución de Na_2SO_4 se agrega en forma de gotas a una disolución que es 0.010 *M* en Ba^{2+} y 0.010 *M* en Sr^{2+}. **(a)** ¿Qué concentración de SO_4^{2-} se necesita para comenzar la precipitación? (Ignore los cambios de volumen. $BaSO_4$: $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-10}$; $SrSO_4$: $K_{ps} = 3.2 \times 10^{-7}$). **(b)** ¿Cuál catión precipitará primero? **(c)** ¿Cuál es la concentración de SO_4^{2-} cuando el segundo catión comienza a precipitar?

17.69 Una disolución que contiene un número desconocido de iones metálicos se trata con HCl diluido; no se forma precipitado alguno. El pH se ajusta aproximadamente a 1, y se burbujea H_2S a través de la disolución. De nuevo, no se forman precipitados. El pH de la disolución después se ajusta a aproximadamente 8. De nuevo se burbujea H_2S a través de la disolución. Esta vez se forma un precipitado. El filtrado de esta disolución se trata con $(NH_4)_2HPO_4$. No se forman precipitados. ¿Cuáles de los iones metálicos que explicamos en la sección 17.7 es posible que estén presentes? ¿Cuáles definitivamente están ausentes dentro de los límites de estos análisis?

17.70 Un sólido desconocido es soluble por completo en agua. Cuando se le adiciona HCl diluido, se forma un precipitado. Después de que se filtra el precipitado, el pH se ajusta aproximadamente a 1 y se le burbujea con H_2S; nuevamente se forma un precipitado. Después de filtrar este precipitado, el pH se ajusta a 8 y de nuevo se burbujea con H_2S; no hay precipitado. Ningún precipitado se forma después de la adición de $(NH_4)_2HPO_4$. La disolución restante muestra un color amarillo en una prueba a la flama. De acuerdo con estas observaciones, cuáles de los siguientes compuestos podrían estar presente, cuáles definitivamente están presentes, y cuáles definitivamente están ausentes: CdS, $Pb(NO_3)_2$, HgO, $ZnSO_4$, $Cd(NO_3)_2$ y Na_2SO_4?

17.71 En el curso de varios procedimientos de análisis cualitativos se encontraron las siguientes mezclas: **(a)** Zn^{2+} y Cd^{2+}, **(b)** $Cr(OH)_3$ y $Fe(OH)_3$, **(c)** Mg^{2+} y K^+, **(d)** Ag^+ y Mn^{2+}. Sugiera cómo podría separarse cada mezcla.

17.72 Sugiera cómo pueden separarse los cationes de cada una de las siguientes mezclas en disolución: **(a)** Na^+ y Cd^{2+}, **(b)** Cu^{2+} y Mg^{2+}, **(c)** Pb^{2+} y Al^{3+}, **(d)** Ag^+ y Hg^{2+}.

17.73 **(a)** La precipitación de los cationes del grupo 4 (Figura 17.22) requiere un medio básico. ¿Por qué? **(b)** ¿Cuál es la diferencia más importante entre los sulfuros precipitados del grupo 2 y los precipitados del grupo 3? **(c)** Sugiera un procedimiento que serviría para volver a disolver a los cationes del grupo 3 después de su precipitación.

17.74 Un estudiante apurado por terminar su trabajo de laboratorio decide que su análisis cualitativo del compuesto desconocido contiene un ion metálico del grupo de fosfatos insolubles, grupo 4 (Figura 17.22). Por lo tanto prueba directamente su muestra con $(NH_4)_2HPO_4$, saltándose las primeras pruebas para los iones metálicos de los grupos 1, 2 y 3. Él observa un precipitado y concluye que un ion metálico del grupo 4 sí está presente. ¿Por qué es una conclusión probablemente errónea?

EJERCICIOS ADICIONALES

17.75 Deduzca una ecuación similar a la de Henderson-Hasselbalch que relacione el pOH de una disolución amortiguadora con el pK_b de su componente básico.

17.76 El ácido bencensulfónico es un ácido monoprótico con un $pK_a = 2.25$. Calcule el pH de una disolución amortiguadora compuesta por ácido bencensulfónico 0.150 M y bencensulfonato de sodio 0.125 M.

17.77 El ácido furoico ($HC_5H_3O_3$) tiene una K_a de 6.76×10^{-4} a 25 °C. Calcule el pH a 25 °C de **(a)** una disolución que se forma añadiendo 25.0 g de ácido furoico y 30.0 g de furoato de sodio ($NaC_5H_3O_3$) a suficiente agua para formar 0.250 L de disolución; **(b)** una disolución que se forma mezclando 30.0 mL de $HC_5H_3O_3$ 0.250 M y 20.0 mL de $NaC_5H_3O_3$ 0.22 M, y diluyendo el volumen total a 125 mL; **(c)** una disolución que se prepara añadiendo 50.0 mL de una disolución de NaOH 1.65 M a 0.500 L de $HC_5H_3O_3$ 0.0850 M.

17.78 El indicador ácido-base verde de bromocresol es un ácido débil. Las formas ácida amarilla y básica azul del indicador están presentes en concentraciones iguales de una disolución cuando el pH es 4.68. ¿Cuál es la pK_a del verde de bromocresol?

17.79 Se mezclan cantidades iguales de disoluciones 0.010 M de un ácido HA y una base B. El pH de la disolución resultante es 9.2. **(a)** Escriba la ecuación de equilibrio y la expresión de la constante de equilibrio para la reacción entre HA y B. **(b)** Si la K_a para el HA es 8.0×10^{-5}, ¿cuál es el valor de la constante de equilibrio para la reacción entre HA y B? **(c)** ¿Cuál es el valor de K_b para B?

17.80 Se preparan dos disoluciones amortiguadoras añadiendo un número igual de moles de ácido fórmico (HCOOH) y formato de sodio (HCOONa) a suficiente agua para preparar 1.00 L de disolución. La disolución amortiguadora A se prepara utilizando 1.00 mol de ácido fórmico y 1.00 mol de formato de sodio. La disolución amortiguadora B se prepara utilizando 0.010 mol de cada uno. **(a)** Calcule el pH de cada disolución amortiguadora y explique por qué son iguales. **(b)** ¿Cuál disolución amortiguadora tendrá la mayor capacidad amortiguadora? Explique su respuesta. **(c)** Calcule el cambio de pH para cada disolución amortiguadora después de la adición de 1.0 mL de HCl 1.00 M. **(d)** Calcule el cambio de pH para cada disolución amortiguadora después de la adición de 10 mL de HCl 1.00 M. **(e)** Explique sus respuestas a los incisos (c) y (d) en vista de su respuesta al inciso (b).

17.81 Un bioquímico necesita 750 mL de una disolución amortiguadora de ácido acético-acetato de sodio con un pH de 4.50. El acetato de sodio sólido (CH_3COONa) y el ácido acético glacial (CH_3COOH) están disponibles. El ácido acético glacial tiene 99% de CH_3COOH en masa y tiene una densidad de 1.05 g/mL. Si la disolución amortiguadora será 0.15 M en CH_3COOH, ¿cuántos gramos de CH_3COONa y cuántos mililitros de ácido acético glacial tiene que utilizar?

17.82 Una muestra de 0.2140 g de un ácido monoprótico desconocido se disolvió en 25.0 mL de agua, y se tituló con NaOH 0.0950 M. El ácido requirió 27.4 mL de la base para llegar al punto de equivalencia. **(a)** ¿Cuál es la masa molar del ácido? **(b)** Después de que se añadieron 15.0 mL de la base durante la titulación, se encontró que el pH era de 6.50. ¿Cuál es la K_a del ácido desconocido?

17.83 Demuestre que el pH en el punto de semiequivalenccia de la titulación de un ácido débil con una base fuerte (en donde el volumen de la base añadida es la mitad del que se necesita para llegar al punto de equivalencia) es igual al pK_a del ácido.

17.84 El hidrogenoftalato de potasio, frecuentemente abreviado como KHF, puede obtenerse con un grado de pureza elevado y se utiliza para determinar las concentraciones de disoluciones de bases fuertes. Las bases fuertes reaccionan con el ion hidrogenoftalato de la siguiente forma:

$$HP^-(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) + P^{2-}(ac)$$

La masa molar del KHF es 204.2 g/mol y la K_a para el ion HP^- es 3.1×10^{-6}. **(a)** Si un experimento de titulación comienza con 0.4885 g de KHF y tiene un volumen final de aproximadamente 100 mL, ¿cuál indicador de la figura 16.7 sería el más adecuado? **(b)** Si la titulación requirió 38.55 mL de disolución de NaOH para alcanzar el punto de equivalencia, ¿cuál es la concentración de la disolución de NaOH?

17.85 Si 40.00 mL de Na_2CO_3 0.100 M se titulan con HCl 0.100 M, calcule: **(a)** el pH al comienzo de la titulación; **(b)** el volumen de HCl requerido para alcanzar el primer punto de equivalencia y las especies predominantes presentes en este punto; **(c)** el volumen de HCl necesario para alcanzar el segundo punto de equivalencia y las especies predominantes en este punto; **(d)** el pH en el segundo punto de equivalencia.

17.86 Un ácido débil hipotético, HA, se combinó con NaOH en las siguientes proporciones: 0.20 mol de HA, 0.080 mol de NaOH. La mezcla se diluyó hasta un volumen total de 1.0 L y se midió el pH. **(a)** Si el pH = 4.80, ¿cuál es el pK_a del ácido? **(b)** ¿Cuántos moles adicionales de NaOH deben agregarse a la disolución para aumentar el pH a 5.00?

[17.87] ¿Cuál es el pH de una disolución que se preparó mezclando 0.30 mol de NaOH, 0.25 mol de Na_2HPO_4 y 0.20 mol de H_3PO_4 con agua, y diluyendo la disolución hasta 1.00 L?

[17.88] Suponga que quiere realizar un experimento fisiológico que necesita una disolución amortiguadora a un pH de 6.5. Descubre que el organismo con el que está trabajando no es sensible al ácido débil H_2X ($K_{a1} = 2 \times 10^{-2}$; $K_{a2} = 5.0 \times 10^{-7}$) o a sus sales de sodio. Tiene disponible una disolución 1.0 M de este ácido y una disolución de NaOH 1.0 M. ¿Qué cantidad de la disolución de NaOH debe agregar a 1.0 L del ácido para producir una disolución amortiguadora a un pH de 6.50? (Ignore cualquier cambio de volumen).

[17.89] ¿Cuántos microlitros de una disolución de NaOH 1.000 M debe agregar a 25.00 mL de una disolución 0.1000 M de ácido láctico [$CH_3CH(OH)COOH$ o $HC_3H_5O_3$] para producir una disolución amortiguadora con un pH = 3.75?

17.90 Una persona que padece de ansiedad comienza a respirar rápido y como resultado sufre una alcalosis, un aumento en el pH sanguíneo. **(a)** Utilizando la ecuación 17.10, explique cómo la respiración acelerada puede ocasionar que aumente el pH de la sangre. **(b)** Una cura para este problema es respirar en una bolsa de papel. ¿Por qué este procedimiento disminuye el pH de la sangre?

17.91 Para cada par de compuestos, utilice los valores de K_{ps} para determinar cuál tiene la mayor solubilidad molar: **(a)** CdS o CuS, **(b)** $PbCO_3$ o $BaCrO_4$, **(c)** $Ni(OH)_2$ o $NiCO_3$, **(d)** AgI o Ag_2SO_4.

17.92 Describa la solubilidad del $CaCO_3$ en cada una de las siguientes disoluciones comparada con su solubilidad en agua: **(a)** en una disolución de NaCl 0.10 *M*; **(b)** en una disolución de $Ca(NO_3)_2$ 0.10 *M*; **(c)** Na_2CO_3 0.10 *M*; **(d)** en una disolución de HCl 0.10 *M*. (Conteste: la misma solubilidad, menos soluble o más soluble).

17.93 El esmalte dental está compuesto por hidroxiapatita, cuya fórmula simplificada es $Ca_5(PO_4)_3OH$, y cuya $K_{ps} = 6.8 \times 10^{-27}$. Como explicamos en el recuadro "La química y la vida" de la sección 17.5, el fluoruro del agua fluorada o de la pasta dental reacciona con la hidroxiapatita para formar fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$, cuya $K_{ps} = 1.0 \times 10^{-60}$. **(a)** Escriba la expresión para la constante de solubilidad de la hidroxiapatita y para la fluoroapatita. **(b)** Calcule la solubilidad molar de cada uno de estos compuestos.

17.94 Calcule la solubilidad del $Mg(OH)_2$ en NH_4Cl 0.50 *M*.

[17.95] El agua de mar contiene 0.13% de magnesio en masa, y tiene una densidad de 1.025 g/mL. ¿Qué fracción de magnesio puede eliminarse mediante la adición de una cantidad estequiométrica de CaO (es decir, un mol de CaO por cada mol de Mg^{2+})?

17.96 La constante del producto de solubilidad del permanganato de bario, $Ba(MnO_4)_2$ es 2.5×10^{-10}. Asuma que el $Ba(MnO_4)_2$ sólido está en equilibrio con una disolución de $KMnO_4$. ¿Qué concentración de $KMnO_4$ se necesita para establecer una concentración de 2.0×10^{-8} *M* para el ion Ba^{2+} en la disolución?

17.97 Calcule la relación de $[Ca^{2+}]$ con respecto a $[Fe^{2+}]$ en un lago en el que el agua está en equilibrio con los depósitos tanto de $CaCO_3$ como de $FeCO_3$. Asuma que el agua es ligeramente básica y que la hidrólisis del ion carbonato puede, por lo tanto, ignorarse.

[17.98] Los productos de solubilidad del $PbSO_4$ y SrO_4 son 6.3×10^{-7} y 3.2×10^{-7}, respectivamente. ¿Cuáles son los valores de $[SO_4^{2-}]$, $[Pb^{2+}]$ y $[Sr^{2+}]$ en una disolución en equilibrio con ambas sustancias?

[17.99] ¿Qué pH de una disolución amortiguadora se necesita para obtener una concentración de Mg^{2+} igual a 3.0×10^{-2} *M* en equilibrio con oxalato de magnesio sólido?

[17.100] El valor de K_{ps} para el $Mg_3(AsO_4)_2$ es 2.1×10^{-20}. El ion AsO_4^{3-} se deriva del ácido débil H_3AsO_4 ($pK_{a1} = 2.22$; $pK_{a2} = 6.98$; $pK_{a3} = 11.50$). Cuando se le pidió a un estudiante calcular la solubilidad molar del $Mg_3(AsO_4)_2$ en agua, utilizó la expresión de la K_{ps} y asumió que $[Mg^{2+}] = 1.5[AsO_4^{3-}]$. ¿Por qué fue esto un error?

[17.101] El producto de solubilidad del $Zn(OH)_2$ es 3.0×10^{-16}. La constante de formación para el complejo hidroxo, $Zn(OH)_4^{2-}$, es 4.6×10^{-17}. ¿Qué concentración de OH^- se necesita para disolver 0.015 mol de $Zn(OH)_2$ en un litro de disolución?

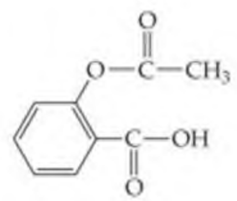
EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

17.102 **(a)** Escriba la ecuación iónica neta para la reacción que ocurre cuando una disolución de ácido clorhídrico (HCl) se mezcla con una disolución de formato de sodio ($NaCHO_2$). **(b)** Calcule la constante de equilibrio para esta reacción. **(c)** Calcule las concentraciones de equilibrio de Na^+, Cl^-, H^+, CHO_2^- y $HCHO_2$ cuando se mezclan 50.0 mL de HCl 0.15 *M* con 50.0 mL de $NaCHO_2$ 0.15 *M*.

17.103 **(a)** Una muestra de 0.1044 g de un ácido monoprótico desconocido requiere 22.10 mL de NaOH 0.0500 *M* para alcanzar el punto final. ¿Cuál es el peso molecular del ácido desconocido? **(b)** Conforme se titula el ácido, el pH de la disolución después de la adición de 11.05 mL de la base es 4.89. ¿Cuál es la K_a del ácido? **(c)** Utilizando el apéndice D, sugiera la identidad del ácido. Tanto el peso molecular como la K_a, ¿concuerdan con su elección?

17.104 Una muestra de 7.5 L de NH_3 gaseoso a 22 °C y 735 torr se burbujea en 0.50 L de una disolución de HCl 0.40 *M*. Suponiendo que todo el NH_3 se disuelve y que el volumen de la disolución permanece igual a 0.50 L, calcule el pH de la disolución resultante.

17.105 La aspirina tiene la fórmula estructural



A la temperatura corporal (37 °C), la K_a de la aspirina es igual a 3×10^{-5}. Si dos tabletas de aspirina, cada una con una masa de 325 mg, se disuelven en un estómago lleno cuyo volumen es 1 L y cuyo pH es 2, ¿qué porcentaje de la aspirina está en forma de moléculas neutras?

17.106 ¿Cuál es el pH a 25 °C del agua saturada con CO_2 a una presión parcial de 1.10 atm? La constante de la ley de Henry para el CO_2 a 25 °C es 3.1×10^{-2} mol/L-atm. El CO_2 es un óxido ácido que reacciona con H_2O para formar H_2CO_3.

17.107 El $Ca(OH)_2$ en exceso se agita en agua para producir una disolución saturada. La disolución se filtra, y una muestra de 50.00 mL titulada con HCl requiere 11.23 mL de HCl 0.0983 *M* para alcanzar el punto final. Calcule la K_{ps} para el $Ca(OH)_2$. Compare su resultado con el que aparece en el apéndice D. ¿Piensa que la disolución se mantuvo a 25 °C?

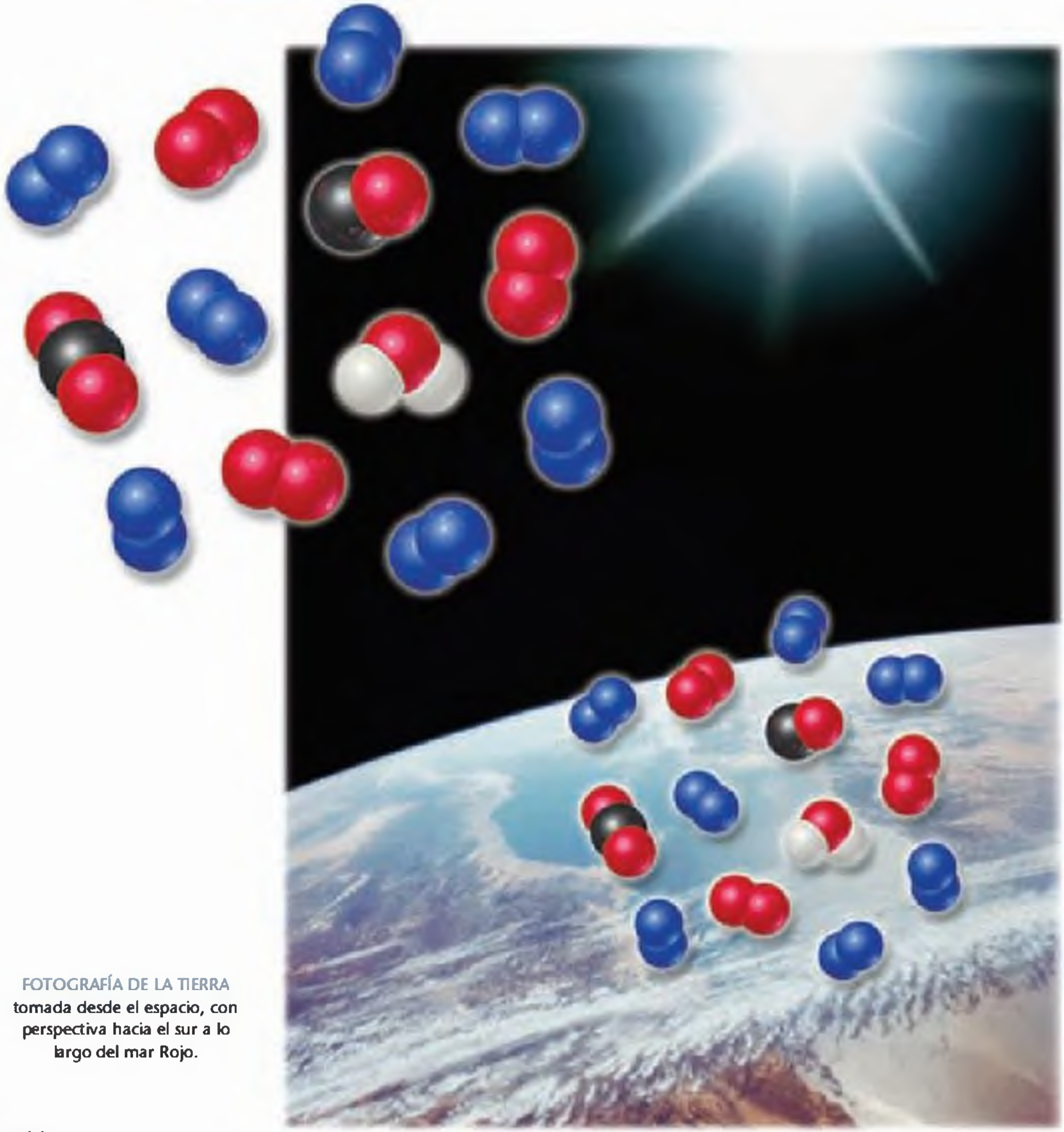
17.108 La presión osmótica de una disolución saturada de sulfato de estroncio a 25 °C es 21 torr. ¿Cuál es el producto de solubilidad de esta sal a 25 °C?

17.109 Una concentración de 10-100 partes por billón (en masa) de Ag^+ es un desinfectante efectivo para albercas. Sin embargo, si la concentración excede este intervalo, el Ag^+ puede ocasionar efectos adversos para la salud. Una forma de mantener una concentración adecuada de Ag^+ es agregar una sal ligeramente soluble a la alberca. Utilizando los valores de K_{ps} del apéndice D, calcule la concentración de equilibrio del Ag^+ en partes por billón que existiría en equilibrio con **(a)** AgCl, **(b)** AgBr, **(c)** AgI.

[17.110] La fluoración del agua potable se emplea en muchos lugares para ayudar a la prevención de caries dentales. En general la concentración del ion F^- se ajusta aproximadamente a 1 ppb. Algunos suministros de agua también son "duros"; es decir, contienen ciertos cationes como el Ca^{2+} que interfieren con la acción del jabón. Considere un caso en el que la concentración del Ca^{2+} sea de 8 ppb. ¿Podría formarse un precipitado de CaF_2 bajo estas condiciones? (Haga cualquier aproximación necesaria).

CAPÍTULO 18

QUÍMICA AMBIENTAL



FOTOGRAFÍA DE LA TIERRA tomada desde el espacio, con perspectiva hacia el sur a lo largo del mar Rojo.

A CONTINUACIÓN...

18.1 La atmósfera terrestre
Comenzamos el capítulo con una perspectiva general hacia la atmósfera terrestre. Consideraremos el perfil de temperatura de la atmósfera, su perfil de presión y su composición química.

18.2 Regiones externas de la atmósfera
Después examinaremos las regiones externas (o superiores) de la atmósfera, en donde la presión es muy baja. Estas regiones absorben una gran parte de la radiación de alta energía que proviene del Sol a través de las reacciones de *fotoionización* y *fotodisociación*. Debido a la filtración de la radiación de alta energía, estos procesos hacen posible la vida en la Tierra como la conocemos.

18.3 Ozono en la atmósfera superior
Veremos que el ozono en la *estratosfera* actúa como un filtro de la luz ultravioleta de alta energía. Las actividades humanas han contribuido al adelgazamiento de la capa de ozono por la introducción de sustancias químicas en la estratosfera, las cuales alteran el ciclo natural de la formación y descomposición del ozono. Destacan entre ellas los *clorofluorocarbonos*.

18.4 Química de la troposfera
Terminaremos nuestra explicación de la atmósfera mediante el estudio de su región más baja, la *troposfera*, que es la región en la cual vivimos. Muchos componentes secundarios de la *troposfera* afectan la calidad del aire y la acidez del agua de lluvia. Las concentraciones de muchos de estos componentes secundarios, entre ellos los que provocan la *lluvia ácida* y el *esmog fotoquímico*, han aumentado debido a las actividades humanas. El dióxido de carbono es un componente secundario importante de la atmósfera, debido a que actúa como un *gas "invernadero"*, es decir, provoca un calentamiento de la atmósfera terrestre.

18.5 El océano mundial
Después centraremos nuestra atención en el agua del ambiente. Casi toda el agua de la Tierra se encuentra en el océano. El agua de mar contiene muchas sales que participan en el ciclo global de los elementos y los nutrientes.

18.6 Agua dulce
Nuestra explicación del agua concluye con un análisis del agua dulce. Procesar el agua de mar para obtener agua dulce requiere mucha energía. En la actualidad contamos con recursos de agua dulce para cubrir la mayoría de nuestras necesidades, pero con frecuencia éstos requieren tratamiento para volverlos aprovechables.

18.7 Química verde
Concluimos nuestra explicación sobre el ambiente mediante la revisión de la *química verde*, cuyo objetivo es eliminar la contaminación desde la fuente. La química verde es una iniciativa internacional para lograr que los productos, los procesos, así como las reacciones químicas industriales sean compatibles con una sociedad y un ambiente sostenible.

EN 1997, REPRESENTANTES DE 130 NACIONES SE REUNIERON EN TOKIO, JAPÓN, para analizar las repercusiones de las actividades humanas sobre el calentamiento global. Como resultado de la reunión surgió una iniciativa para trabajar en un tratado global que, entre otras cosas, establecería acciones que deben tomarse en cuenta para reducir las emisiones de gases que provocan el calentamiento global. En 2001 en Bonn, Alemania, 178 naciones firmaron un tratado que se fundamentaba en los llamados protocolos de Kyoto. En 2007, las Naciones Unidas, a través del Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático emitió un informe en el que declaraba que era "muy probable" que la actividad humana había sido la causa principal en el calentamiento global observado a nivel mundial en los últimos 50 años. Estos esfuerzos por evaluar los asuntos ambientales a nivel internacional indican que muchos de los problemas ambientales más urgentes son de naturaleza global.

Con el avance de la tecnología y el aumento de la población a nivel mundial, hemos puesto una nueva y mayor atención en nuestro ambiente. De manera paradójica, toda la tecnología que puede provocar contaminación también proporciona las herramientas para ayudarnos a comprender y manejar nuestro ambiente de una manera benéfica. La química se encuentra con frecuencia en el centro de estos asuntos. El crecimiento de

la economía tanto de las naciones desarrolladas como en vías de desarrollo, depende mucho de los procesos químicos. Éstos van desde el tratamiento para el suministro de aguas hasta los procesos industriales. Algunos de estos procesos generan productos o productos secundarios que son dañinos para el ambiente.

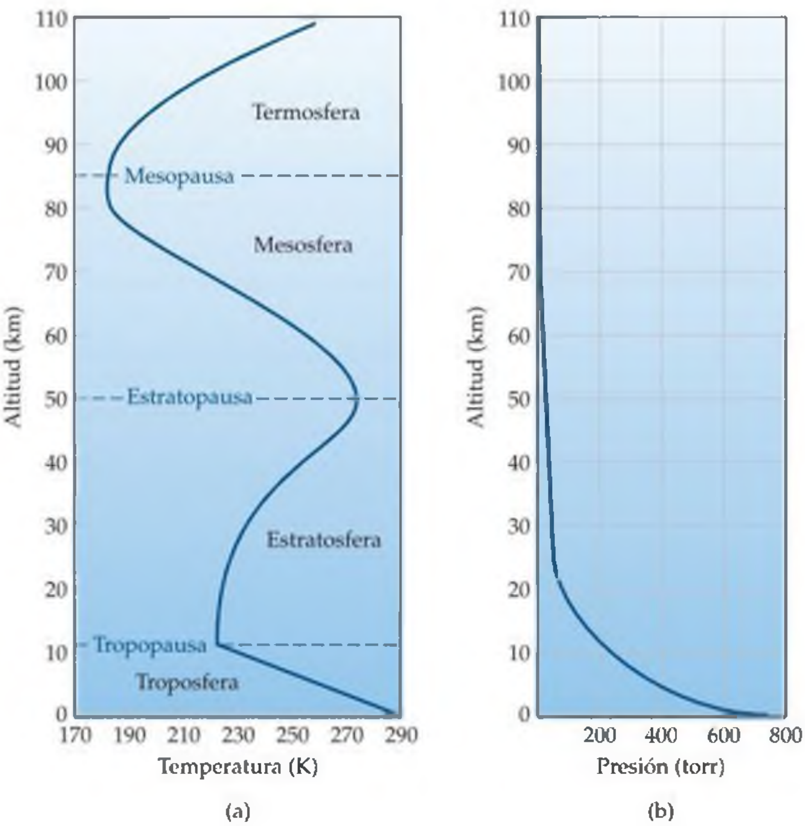
Actualmente estamos en posición de aplicar los principios que hemos aprendido en capítulos anteriores para comprender cómo funciona nuestro ambiente y cómo lo afectan las actividades humanas. En este capítulo estudiaremos varios aspectos de la química de nuestro ambiente, y nos enfocaremos en la atmósfera terrestre y en el agua. Tanto el aire como el agua de nuestro planeta hacen posible la vida tal y como la conocemos. Para comprender y mantener el ambiente en el cual vivimos, debemos comprender cómo los compuestos químicos naturales y los creados por el hombre interactúan en la tierra, en el mar y en el cielo. Nuestras decisiones cotidianas como consumidores reflejan las de los dirigentes que se reunieron en Bonn y en otras reuniones internacionales similares: debemos valorar los costos y los beneficios de nuestras acciones. Desafortunadamente, las repercusiones ambientales de nuestras decisiones con frecuencia son muy sutiles y no se ven de inmediato.

18.1 LA ATMÓSFERA TERRESTRE

Debido a que la mayoría de nosotros nunca ha estado tan lejos de la superficie de la Tierra, con frecuencia damos por hecho las muchas formas en las que la atmósfera determina el ambiente en el que vivimos. En esta sección estudiaremos algunas de las características importantes de la atmósfera de nuestro planeta.

La temperatura de la atmósfera varía de manera compleja como una función de la altitud, como muestra la figura 18.1(a) ◄. La atmósfera está dividida en cuatro regiones de acuerdo con su perfil de temperatura. Justo arriba de la superficie, en la **troposfera**, la temperatura disminuye por lo general al aumentar la altitud, hasta alcanzar un mínimo de aproximadamente 215 K a los 12 km. Casi todos nosotros vivimos nuestras vidas completamente en la troposfera. Los vientos intensos y las suaves brisas, la lluvia y los cielos soleados (todo lo que conocemos como "clima") ocurren en esta región. Los aviones comerciales por lo general vuelan aproximadamente a 10 km (33,000 ft) sobre la Tierra, una altitud que se aproxima al límite superior de la troposfera, a la cual llamamos *tropopausa*.

▼ **Figura 18.1 Temperatura y presión en la atmósfera.** (a) Variaciones de temperatura en la atmósfera en alturas menores a 110 km. (b) Variaciones en la presión atmosférica con la altitud. A 80 km la presión es de aproximadamente 0.01 torr.



Por arriba de la tropopausa la temperatura se incrementa con la altitud y alcanza un máximo de cerca de 275 K a una altura de unos 50 km. La región que va de los 10 a 50 km se llama estratosfera. Más allá de la **estratosfera** se encuentran la *mesosfera* y la *termosfera*. Observe en la figura 18.1(a) que los extremos de las temperaturas que forman los límites entre las regiones adyacentes, se denotan mediante el sufijo *-pausa*. Los límites son importantes debido a que los gases se mezclan relativamente lento a través de ellos. Por ejemplo, los gases contaminantes que se generan en la troposfera pasan a través de la tropopausa y encuentran su camino hacia la estratosfera de manera muy lenta.

A diferencia de la temperatura, la cual varía de forma muy compleja al aumentar la altitud, la presión de la atmósfera disminuye de manera regular al aumentar la altitud, como muestra la figura 18.1(b). La presión atmosférica disminuye mucho más rápido a altitudes menores que a altitudes mayores debido a la compresibilidad de la atmósfera. Así, por ejemplo, la presión disminuye de un valor promedio de 760 torr (101 kPa) en el nivel del mar a 2.3×10^{-3} torr (3.1×10^{-4} kPa) a 100 km, y a tan sólo 1.0×10^{-6} torr (1.3×10^{-7} kPa) a 200 km. La troposfera y la estratosfera juntas forman el 99.9% de la masa de la atmósfera, de

la cual el 75% corresponde a la troposfera. Por consecuencia, la mayor parte de la química que veremos se enfoca en la troposfera y en la estratosfera.

Composición de la atmósfera

La atmósfera terrestre es un sistema extremadamente complejo. Como ya vimos, su temperatura y presión cambian con la altitud entre límites muy amplios, como ya hemos visto. La atmósfera es bombardeada constantemente por la radiación y las partículas de alto contenido de energía provenientes del Sol. Esta barrera de energía tiene efectos químicos profundos, sobre todo en las zonas más externas de la atmósfera (Figura 18.2 ▸). Además, debido al campo gravitacional de la Tierra, los átomos y moléculas más ligeros tienden a elevarse hasta la parte superior de la atmósfera, específicamente a la estratosfera y a las capas superiores que no son tan turbulentas como la troposfera. Debido a todos estos factores, la composición de la atmósfera no es uniforme.

▲ **Figura 18.2 La aurora boreal.** Este espectáculo luminoso en el cielo del norte, también llamado luces del norte, se produce por la colisión de electrones y protones de alta velocidad que provienen del Sol con las moléculas de aire. Las partículas cargadas son canalizadas hacia las regiones polares por medio del campo magnético de la Tierra.

La tabla 18.1 ▾ muestra la composición en fracción molar del aire seco cerca del nivel del mar. Aunque están presentes trazas de muchas sustancias, el N_2 y el O_2 forman el 90% de la atmósfera. Los gases nobles y el CO_2 conforman la mayor parte del resto.

Cuando se habla de componentes traza de sustancias, por lo general utilizamos *partes por millón* (ppm) como la unidad de concentración. Al aplicarla a las sustancias en disoluciones acuosas, partes por millón se refiere a los gramos de la sustancia por millones de gramos de disolución. (Sección 13.4) Sin embargo, cuando hablamos de gases, una parte por millón se refiere a una parte por *volumen* en 1 millón de unidades de volumen de la totalidad. Debido a que el volumen (V) es proporcional al número de moles n de gas, según la ecuación del gas ideal ($PV = nRT$), la fracción en volumen y la fracción molar son iguales. Así, 1 ppm de un componente traza de la atmósfera representa 1 mol de dicho componente en 1 millón de moles del gas en su totalidad; es decir, la concentración en ppm es igual a la fracción molar multiplicada por 10^6. La tabla 18.1 muestra la fracción molar de CO_2 en la atmósfera como 0.000375. Por consiguiente, su concentración en ppm es $0.000375 \times 10^6 = 375$ ppm.

Antes de considerar los procesos químicos que ocurren en la atmósfera, consideremos algunas propiedades químicas importantes de los dos componentes principales, N_2 y O_2. Recuerde que una molécula de N_2 posee un enlace triple entre los átomos de nitrógeno. (Sección 8.3) Este enlace tan fuerte es responsable de la tan baja reactividad del N_2, el cual reacciona sólo en condiciones extremas. La energía de enlace del O_2, 495 kJ/mol, es mucho menor que la del N_2, la cual es de 941 kJ/mol. (Tabla 8.4) De esta manera, el O_2 es mucho más reactivo que el N_2. Por ejemplo, el oxígeno reacciona con muchas sustancias para formar óxidos. Es decir, los óxidos de no metales, como el SO_2, en general forman disoluciones ácidas al disolverse en agua. Los óxidos de metales activos, por ejemplo el CaO, forman disoluciones básicas al disolverse en agua. (Sección 7.7)

TABLA 18.1 ■ Composición de aire seco cerca del nivel del mar

Componente*	Contenido (fracción molar)	Masa molar
Nitrógeno	0.78084	28.013
Oxígeno	0.20948	31.998
Argón	0.00934	39.948
Dióxido de carbono	0.000382	44.0099
Neón	0.00001818	20.183
Helio	0.00000524	4.003
Metano	0.000002	16.043
Criptón	0.00000114	83.80
Hidrógeno	0.0000005	2.0159
Óxido nitroso	0.0000005	44.0128
Xenón	0.000000087	131.30

*El ozono, dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, amoniaco y monóxido de carbono están presentes como gases traza en cantidades variables.

EJERCICIO RESUELTO 18.1 | Cálculo de la concentración del agua en el aire

¿Cuál es la concentración, en partes por millón, del vapor de agua en una muestra de aire si la presión parcial del agua es de 0.80 torr y la presión total del aire es de 735 torr?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la presión parcial del vapor de agua y la presión total de una muestra de aire y se nos pide determinar la concentración del vapor de agua.

Estrategia: Recuerde que la presión parcial de un componente en una mezcla de gases está dada por el producto de su fracción molar y la presión total de la mezcla (Sección 10.6):

$$P_{H_2O} = X_{H_2O}P_t$$

Resolución: Si despejamos la fracción molar del vapor de agua en la mezcla, X_{H_2O}, obtenemos:

$$X_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_t} = \frac{0.80 \text{ torr}}{735 \text{ torr}} = 0.0011$$

La concentración en ppm la fracción molar multiplicada por 10^6

$$0.0011 \times 10^6 = 1100 \text{ ppm}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

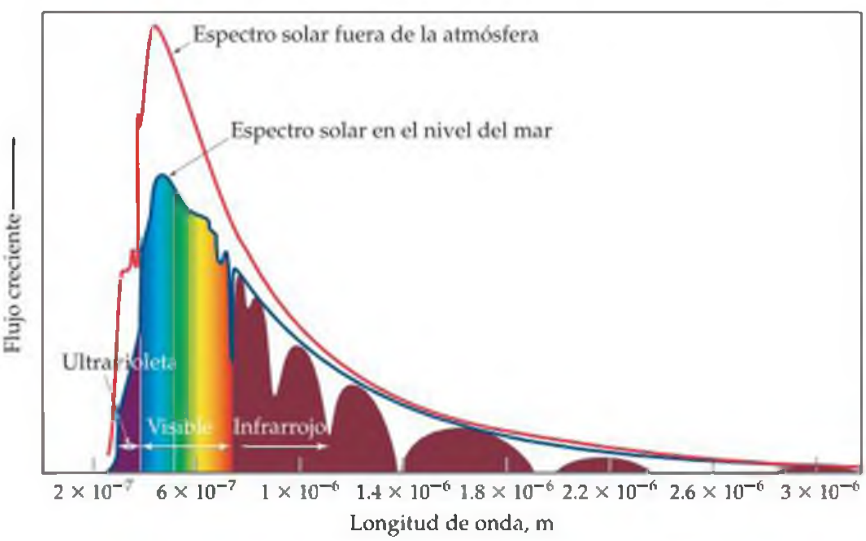
La concentración de CO en una muestra de aire resulto ser de 4.3 ppm. ¿Cuál es la presión parcial del CO si la presión total del aire es de 695 torr?

Respuesta: 3.0×10^{-3} torr.

18.2 REGIONES EXTERNAS DE LA ATMÓSFERA

Aunque la porción más externa de la atmósfera, más allá de la estratosfera, contiene sólo una pequeña fracción de la masa atmosférica, forma la protección externa en contra del bombardeo de la radiación y de las partículas de alta energía que continuamente llegan a la Tierra. Cuando el bombardeo de la radiación logra pasar la atmósfera superior, provoca dos tipos de cambios químicos básicos: la fotodisociación y la fotoionización. Estos procesos nos protegen de la radiación de alta energía mediante la absorción de la mayor parte de la radiación antes de que alcance la troposfera en donde vivimos. Si no fuera por estos procesos fotoquímicos, no existiría la vida de las plantas y animales en la Tierra tal como la conocemos.

▼ **Figura 18.3** **El espectro solar.** En la gráfica siguiente se muestra la cantidad de luz solar (en energía radiante por área por tiempo, conocida como flujo) a diferentes longitudes de onda que llega a la parte superior de la atmósfera terrestre. Para comparar, aparecen los datos que corresponden a la cantidad de luz solar que alcanza el nivel del mar. La atmósfera absorbe la mayor parte de la luz ultravioleta y la luz visible que emite el Sol.



Fotodisociación

El Sol emite energía radiante a lo largo de una amplia gama de longitudes de onda (Figura 18.3 ◄). Para comprender la conexión entre la longitud de onda de la radiación y su efecto sobre los átomos y las moléculas, recuerde que podemos visualizar la radiación electromagnética como un flujo de fotones. (Sección 6.2) La energía de cada fotón está dada por la ecuación $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación. Para que ocurra un cambio químico cuando la radiación incide en átomos o moléculas, se deben cumplir dos condiciones. Primero, deben existir fotones con suficiente energía para que se lleven a cabo algunos procesos químicos, como la ruptura de un enlace químico o la eliminación de un electrón. Segundo, las moléculas deben absorber estos fotones. Cuando estos requisitos se cumplen, la energía de los fotones se puede utilizar para realizar el trabajo asociado con algún cambio químico.

La ruptura de un enlace químico que resulta de la absorción de un fotón por parte de una molécula se llama **fotodisociación**. Cuando el enlace entre dos áto-

mos se separa mediante disociación, no se forman iones. En lugar de eso, la mitad de los electrones del enlace permanecen en uno de los átomos y la otra mitad permanece con el otro átomo. El resultado es la formación de dos partículas neutras.

Uno de los procesos más importantes que ocurren en la atmósfera superior, aproximadamente por arriba de los 120 km de elevación, es la fotodisociación de las moléculas de oxígeno:

$$:\ddot{O}=\ddot{O}: + h\nu \longrightarrow :\ddot{O} + \ddot{O}: \qquad [18.1]$$

La energía mínima necesaria para provocar este cambio se determina mediante la energía de enlace (o *energía de disociación*) del O_2, 495 kJ/mol. En el Ejercicio resuelto 18.2 calculamos la longitud de onda más grande de un fotón con la energía suficiente para fotodisociar la molécula de O_2.

EJERCICIO RESUELTO 18.2 | Cálculo de la longitud de onda necesaria para romper un enlace

¿Cuál es la longitud de onda de la luz máxima, en nanómetros, que tiene la energía suficiente por fotón para disociar la molécula de O_2?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar la longitud de onda de un fotón con la energía suficiente para romper un enlace doble O═O en el O_2.

Estrategia: Primero tenemos que calcular la energía necesaria para romper el enlace doble O═O de la molécula, y luego encontrar la longitud de onda de un fotón con dicha energía.

Resolución: La energía de disociación del O_2 es de 495 kJ/mol. Utilizando este valor y el número de Avogadro, podemos calcular la cantidad de energía necesaria para romper el enlace en una sola molécula de O_2:

$$\left(495 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}}\right) = 8.22 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

Después utilizamos la ecuación de Planck, $E = h\nu$, (Equación 6.2) para calcular la frecuencia ν de un fotón que tiene esta cantidad de energía.

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8.22 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J-s}} = 1.24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Por último, utilizamos la relación entre la frecuencia y la longitud de onda de la luz (Sección 6.1) para calcular la longitud de onda de la luz.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \left(\frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1.24 \times 10^{15}\text{/s}}\right)\left(\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}}\right) = 242 \text{ nm}$$

Entonces, la luz con una longitud de onda de 242 nm, la cual se encuentra en la región ultravioleta del espectro electromagnético, tiene la energía suficiente por fotón para fotodisociar una molécula de O_2. Debido a que la energía del fotón aumenta al *disminuir* la longitud de onda, cualquier fotón de longitud de onda *más corta* que 242 nm tendrá la energía suficiente para disociar al O_2.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La energía de enlace del N_2 es 941 kJ/mol (Tabla8.4). ¿Cuál es la longitud de onda más grande que puede tener un fotón con la energía suficiente para disociar al N_2?
Respuesta: 127 nm.

Por fortuna para nosotros, el O_2 absorbe mucha de la radiación de alta energía de longitud de onda corta del espectro solar antes de que la radiación alcance las regiones bajas de la atmósfera. Al hacerlo, se forma oxígeno atómico, $:\ddot{O}$, A altitudes mayores la disociación del O_2 es muy extensa. Por ejemplo, a 400 km sólo el 1% del oxígeno se encuentra en forma de O_2; el otro 99% es oxígeno atómico. A 130 km, el O_2 y el oxígeno atómico son casi igual de abundantes. Debajo de los 130 km, el O_2 es más abundante que el oxígeno atómico debido a que la mayor parte de la energía solar se absorbe en las regiones superiores de la atmósfera.

La energía de disociación del N_2 es muy elevada (Tabla 8.4). Como muestra el Ejercicio de práctica en el Ejercicio resuelto 18.2, sólo los protones de longitud de onda muy corta poseen la energía suficiente para disociar el N_2. Además, el N_2 no absorbe los fotones con facilidad, incluso cuando poseen la energía suficiente. Como resultado, se forma muy poco nitrógeno atómico en la atmósfera superior por la fotodisociación de N_2.

Fotoionización

En 1901 Guillermo Marconi recibió una señal de radio en St. John's, Terranova, que fue transmitida desde Land's End, Inglaterra, a unos 2,900 km de distancia. Debido a que las personas en ese entonces pensaban que las ondas de radio viajaban en línea recta, asumieron que la curvatura de la superficie de la Tierra haría que la radiocomunicación a grandes distancias sería prácticamente imposible. El exitoso experimento de Marconi sugirió que la atmósfera terrestre afecta de manera sustancial la propagación de las ondas de radio. Su descubrimiento dio lugar a un estudio intensivo de la atmósfera superior. Aproximadamente en 1924, mediante estudios experimentales se demostró la existencia de electrones en la atmósfera superior.

Para cada electrón presente en la atmósfera superior, debe existir una partícula correspondiente con carga positiva. Los electrones en la atmósfera superior se deben en su mayoría a la **fotoionización** de las moléculas, provocada por la radiación solar. La fotoionización ocurre cuando una molécula absorbe radiación y la energía absorbida ocasiona la emisión de un electrón por parte de la molécula. Ésta entonces se convierte en un ion de carga positiva. De esta manera, para que ocurra la fotoionización, una molécula debe absorber un fotón, y éste debe tener suficiente energía para eliminar un electrón. (Sección 7.4)

En la tabla 18.2 ◄ aparecen algunos de los procesos de ionización más importantes que ocurren en la atmósfera por arriba de los 90 km, junto con las energías de ionización y $\lambda_{máx}$, la longitud de onda máxima de un fotón capaz de provocar una ionización. Los fotones con suficiente energía para provocar la ionización tienen longitudes de onda ubicadas en el extremo de alta energía de la región ultravioleta del espectro electromagnético. Estas longitudes de onda se eliminan totalmente por filtración de la radiación que llega a la Tierra, debido a que se absorben en la atmósfera superior.

TABLA 18.2 ■ Procesos de ionización, energías de ionización y longitudes de onda máximas capaces de provocar una ionización

Proceso	Energía de ionización	$\lambda_{máx}$ (nm)
$N_2 + h\nu \longrightarrow N_2^+ + e^-$	1495	80.1
$O_2 + h\nu \longrightarrow O_2^+ + e^-$	1205	99.3
$O + h\nu \longrightarrow O^+ + e^-$	1313	91.2
$NO + h\nu \longrightarrow NO^+ + e^-$	890	134.5

18.3 OZONO EN LA ATMÓSFERA SUPERIOR

Mientras el N_2, O_2 y el oxígeno atómico absorben fotones que tienen longitudes de onda más cortas que los 240 nm, el ozono, O_3, es el absorbente principal de los fotones que tienen longitudes de onda que van de los 240 a 310 nm, en la región ultravioleta del espectro electromagnético. El ozono nos protege de estos peligrosos fotones de alta energía, los cuales de otra manera penetrarían la superficie de la Tierra. Consideremos la manera en que se forma el ozono en la atmósfera superior y cómo absorbe los fotones.

Por debajo de los 90 km de altitud, la mayor parte de la radiación con longitud de onda corta que es capaz de provocar la fotoionización ya ha sido absorbida. Sin embargo, la radiación capaz de disociar una molécula de O_2 es lo suficientemente intensa como para que la fotodisociación del O_2 (Ecuación 18.1) siga siendo importante hasta una altitud de 30 km. En la región entre los 30 y 90 km, la concentración de O_2 es mucho mayor que la del oxígeno atómico. Por lo tanto, los átomos de oxígeno que se forman en esta región chocan con frecuencia con las moléculas de O_2, y el resultado es la formación del ozono, O_3:

$$:\ddot{\underset{..}{O}} + O_2 \longrightarrow O_3^* \qquad [18.2]$$

El asterisco arriba del O_3 indica que la molécula de ozono contiene un exceso de energía. La reacción en la ecuación 18.2 libera 105 kJ/mol. Esta energía debe transferirse hacia afuera de la molécula de O_3^* en un tiempo muy corto o de lo contrario la molécula se separará de nuevo en O_2 y $:\ddot{\underset{..}{O}}$ una descomposición que es inversa al proceso por el cual se forma O_3^*.

Una molécula de O_3^* rica en energía puede liberar su energía en exceso mediante la colisión con otro átomo o molécula y al transferirle algo de su energía en exceso. Representemos como M al átomo o molécula con la cual colisiona el O_3^* (por lo general M es N_2 u O_2, debido a que son las moléculas más abundantes en la atmósfera). La formación de O_3^* y la transferencia de energía en exceso a M se puede

resumir con las siguientes ecuaciones (donde los átomos de O aparecen sin los electrones de valencia):

$$O(g) + O_2(g) \rightleftharpoons O_3^*(g) \qquad [18.3]$$

$$O_3^*(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \qquad [18.4]$$

$$O(g) + O_2(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \qquad [18.5]$$

La velocidad a la cual se forma el O_3, de acuerdo con las ecuaciones 18.3 y 18.4, depende de dos factores que varían en direcciones opuestas al aumento de la altitud. Primero, la formación de O_3^* de acuerdo con la ecuación 18.3, depende de la presencia de átomos de O. A bajas altitudes la mayor parte de la radiación con la suficiente energía para disociar el O_2 ha sido absorbida; por lo tanto, la formación de O se ve favorecida a grandes altitudes. Segundo, tanto la ecuación 18.3 como la 18.4 dependen de las colisiones moleculares. ∞ (Sección 14.5) La concentración de las moléculas es mayor a bajas altitudes, y también la frecuencia de las colisiones entre O y O_2 (Ecuación 18.3) y entre O_3^* y M (Ecuación 18.4) son más grandes a bajas altitudes. Debido a que estos procesos varían con la altitud en sentidos opuestos, la velocidad más grande de formación del O_3 ocurre en una banda a una altitud aproximada de 50 km, cerca de la estratopausa [Figura 18.1(a)]. En general, cerca de 90% del ozono de la Tierra se encuentra en la estratosfera, entre altitudes de 10 a 50 km.

Una vez formada, una molécula de ozono no dura mucho. El ozono es capaz de absorber radiaciones solares, las cuales descomponen la molécula de nuevo en O_2 y O. Debido a que sólo se requieren 105 kJ/mol para este proceso, los fotones con longitudes de onda más cortas que los 1140 nm tienen la energía suficiente para fotodisociar el O_3. Sin embargo, la mayor parte de las emisiones del Sol se concentran en las regiones visible y ultravioleta del espectro electromagnético (Figura 18.3). Los fotones con longitudes de onda más cortas que 300 nm son lo suficientemente energéticos para romper muchos tipos de enlaces químicos sencillos. De esta manera, la "protección de la capa de ozono" es esencial para nuestro bienestar. Sin embargo, las moléculas de ozono que forman esta importante capa contra la radiación de alta energía representan solamente una fracción diminuta de los átomos de oxígeno presentes en la estratosfera, debido a que continuamente se destruyen incluso al momento de formarse.

PIÉNSELO UN POCO

Vea la figura 18.3. De acuerdo con las áreas bajo las curvas relativas, ¿qué fracción de la radiación con longitudes de onda en la región ultravioleta del espectro electromagnético se absorben en la atmósfera superior?

La fotodescomposición del ozono invierte la reacción que lo forma. Por lo tanto tenemos un proceso cíclico para la formación del ozono y su descomposición, que puede resumirse de la siguiente forma:

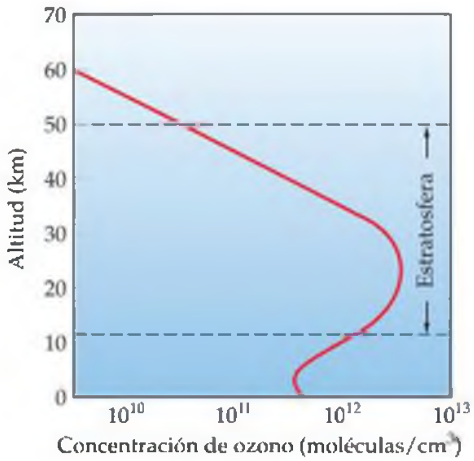
$$O_2(g) + h\nu \longrightarrow O(g) + O(g)$$

$$O(g) + O_2(g) + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \qquad \text{(calor liberado)}$$

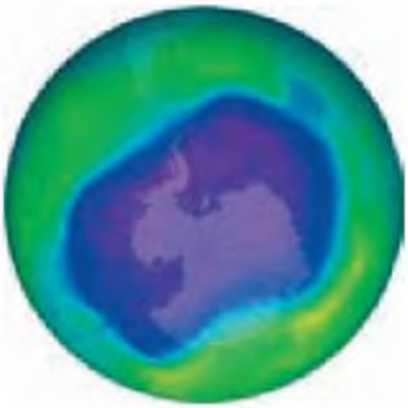
$$O_3(g) + h\nu \longrightarrow O_2(g) + O(g)$$

$$O(g) + O(g) + M(g) \longrightarrow O_2(g) + M^*(g) \qquad \text{(calor liberado)}$$

El primer y el tercer procesos son fotoquímicos; utilizan un fotón solar para iniciar la reacción química. El segundo y el cuarto procesos son reacciones químicas exotérmicas. El resultado neto de los cuatro procesos es un ciclo en el cual la energía radiante solar se convierte en energía térmica. El ciclo del ozono en la estratosfera es responsable del incremento de la temperatura que alcanza su punto máximo en la estratopausa, como ilustra la figura 18.1(a).



▲ **Figura 18.4 Adelgazamiento de la capa de ozono.** Variación de la concentración del ozono en la atmósfera como una función de la altitud.



▲ **Figura 18.5 Mapa del ozono total presente en el hemisferio sur, tomado el 24 de septiembre de 2006 desde un satélite en órbita.** Los diferentes colores representan las concentraciones distintas de ozono. El área central, la cual se encuentra sobre la Antártida, es un agujero de ozono, el área con menor cantidad de ozono.

El esquema descrito para la formación y descomposición de las moléculas de ozono explica algunos de los hechos, pero no todos, acerca de la capa de ozono. Ocurren muchas reacciones químicas que involucran otras sustancias además del oxígeno. Debemos considerar también los efectos de la turbulencia y de los vientos que se mezclan en la estratosfera. Resulta una imagen muy compleja. El resultado general de las reacciones de formación y eliminación de ozono, acopladas con la turbulencia atmosférica y otros factores, produce un perfil del ozono en la atmósfera superior como el que se muestra en la parte izquierda de la figura 18.4 ◄, con una concentración de ozono máxima que ocurre a una altitud aproximada de 30 km.

Adelgazamiento de la capa de ozono

La capa de ozono protege la superficie terrestre de la dañina radiación ultravioleta. El monitoreo satelital del ozono, que comenzó en 1978, ha revelado un adelgazamiento de la capa de ozono en la estratosfera que es particularmente severo sobre la Antártida, un fenómeno conocido como *agujero de ozono* (Figura 18.5 ◄). El primer documento científico al respecto apareció en 1985.

En 1995, se otorgó el premio Nobel de química a F. Sherwood Rowland, Mario Molina y Paul Crutzen por sus estudios sobre el adelgazamiento de la capa de ozono. En 1970 Crutzen demostró que los óxidos de nitrógeno presentes en la naturaleza destruyen el ozono de manera catalítica. En 1974, Rowland y Molina reconocieron que el cloro de los **clorofluorocarbonos** (CFC) podría adelgazar la capa de ozono. Estas sustancias, principalmente el $CFCl_3$ y el CF_2Cl_2, se han utilizado mucho como propelentes en los atomizadores, como gas refrigerante y de aire acondicionado, y como agentes que forman espuma para los plásticos. Son virtualmente no reactivos en la atmósfera inferior. Asimismo, son insolubles en agua de manera relativa y, como consecuencia, la lluvia no los elimina de la atmósfera ni de los océanos mediante disolución. Desafortunadamente, la falta de reactividad que los hace comercialmente útiles les permite sobrevivir en la atmósfera y difundirse poco a poco en la estratosfera. Se estima que varios millones de toneladas de clorofluorocarbonos están en la actualidad presentes en la atmósfera.

Como los CFCs se difunden en la estratosfera, se exponen a la radiación de alta energía, la cual puede provocar fotodisociación. Los enlaces C—Cl son mucho más débiles que los enlaces C—F (Tabla 8.4). Como resultado, en presencia de luz se forman con más facilidad los átomos libres de cloro con longitudes de onda que van de los 190 a 225 nm, como muestra la siguiente ecuación para el CF_2Cl_2:

$$CF_2Cl_2(g) + h\nu \longrightarrow CF_2Cl(g) + Cl(g) \quad [18.6]$$

Los cálculos sugieren que la formación del átomo de cloro ocurre a la mayor velocidad a una altitud aproximada de 30 km, la altitud a la cual el ozono se encuentra en su concentración más elevada.

El cloro atómico reacciona con facilidad con el ozono para formar monóxido de cloro (ClO) y oxígeno molecular (O_2).

$$Cl(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g) \quad [18.7]$$

La ecuación 18.7 representa una ley de velocidad de segundo orden con una constante de velocidad muy grande:

$$\text{Velocidad} = k[Cl][O_3] \qquad k = 7.2 \times 10^9\ M^{-1}\,s^{-1} \text{ a } 298\text{ K} \quad [18.8]$$

Bajo ciertas condiciones el ClO generado en la ecuación 18.7 puede reaccionar para regenerar átomos de Cl libres. Una manera en la que puede suceder esto es mediante la fotodisociación del ClO:

$$ClO(g) + h\nu \longrightarrow Cl(g) + O(g) \quad [18.9]$$

Los átomos de Cl generados en las ecuaciones 18.6 y 18.9 pueden reaccionar con más O_3, de acuerdo con la ecuación 18.7. El resultado es una secuencia de reacciones que llevan a cabo la descomposición de átomos de O_3 a O_2 catalizada mediante átomos de Cl, como muestra el siguiente mecanismo multietapas:

$$
\begin{array}{rcl}
2\,Cl(g) + 2\,O_3(g) & \longrightarrow & 2\,ClO(g) + 2\,O_2(g) \\
2\,ClO(g) + h\nu & \longrightarrow & 2\,Cl(g) + 2\,O(g) \\
O(g) + O(g) & \longrightarrow & O_2(g) \\
\hline
2\,Cl(g) + 2\,O_3(g) + 2\,ClO(g) + 2\,O(g) & \longrightarrow & 2\,Cl(g) + 2\,ClO(g) + 3\,O_2(g) + 2\,O(g)
\end{array}
$$

Simplificamos la ecuación eliminando las especies iguales de cada lado y obtenemos

$$2\,O_3(g) \xrightarrow{Cl} 3\,O_2(g) \qquad [18.10]$$

Debido a que la velocidad de la ecuación 18.7 aumenta de manera lineal con [Cl], la velocidad a la que el ozono se destruye aumenta al aumentar la cantidad de átomos de Cl. De esta manera, mientras más grande sea la cantidad de CFCs que se difunden en la estratosfera, más rápida será la destrucción de la capa de ozono. Las velocidades de difusión de las moléculas de la troposfera en la estratosfera son lentas. Sin embargo, se ha observado un adelgazamiento de la capa de ozono sobre el polo sur, sobre todo durante los meses de septiembre y octubre (Figura 18.5).

Debido a los problemas ambientales asociados con los CFCs, se han tomado medidas para limitar su fabricación y su uso. La medida más importante fue la firma en 1987 del Protocolo de Montreal sobre sustancias que adelgazan la capa de ozono, en la cual las naciones participantes acordaron reducir la producción de CFCs. En 1992 se establecieron límites más estrictos cuando los representantes de aproximadamente 100 naciones acordaron prohibir la fabricación y uso de CFCs a partir de 1996. Desde entonces, el tamaño del agujero de ozono ha disminuido. Sin embargo, debido a que los CFCs tienen muy baja reactividad y debido a que se difunden de manera muy lenta en la estratosfera, los científicos estiman que el adelgazamiento de la capa de ozono continuará por muchos años más. ∞ (Sección 1.4, "La química en acción: La historia del agujero")

¿Qué sustancias han remplazado a los CFCs? En la actualidad la principal alternativa son los hidrofluorocarbonos, compuestos en los cuales los enlaces C—H reemplazan a los enlaces C—Cl de los CFCs. Uno de los compuestos que se usa hoy en día es el CH_2FCF_3, conocido como HFC-134a.

No existen CFCs de forma natural, pero algunas fuentes naturales suministran cloro y bromo en la atmósfera y, al igual que los halógenos de los CFCs, estos átomos de Cl y Br presentes en la naturaleza pueden participar en las reacciones que contribuyen al adelgazamiento de la capa de ozono. Las principales fuentes naturales son el bromuro de metilo y el cloruro de metilo, CH_3Br y CH_3Cl. Se estima que estas moléculas contribuyen con menos de un tercio del total de Cl y Br en la atmósfera; los dos tercios sobrantes son el resultado de las actividades humanas. Los volcanes son una fuente de HCl, pero por lo general, el HCl que liberan reacciona con agua en la troposfera y no llega a la atmósfera superior.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál proceso que involucra a los CFCs genera una sustancia que inicia la descomposición catalítica del ozono? Identifique el catalizador.

18.4 QUÍMICA DE LA TROPOSFERA

La troposfera consta primordialmente de N_2 y O_2, los cuales forman el 99% de la atmósfera terrestre en el nivel del mar (Tabla 8.1). Otros gases, aunque presentes en concentraciones muy bajas, pueden tener efectos mayores en nuestro ambiente. La tabla 18.3 ▼ muestra las fuentes principales y las concentraciones típicas de algunos de los componentes menores importantes de la troposfera. Muchas de estas sustancias se presentan sólo en una cantidad limitada en el ambiente natural, pero exhiben concentraciones mucho más grandes en ciertas áreas debido a las actividades humanas. En esta sección explicaremos las características más importantes de algunas de estas sustancias y sus funciones químicas como contaminantes del aire. Como veremos, la mayoría se forma como resultado directo o indirecto del gran uso de las reacciones de combustión.

TABLA 18.3 ■ Fuentes y concentraciones típicas de algunos componentes menores de la atmósfera

Componente menor	Fuentes	Concentraciones típicas
Dióxido de carbono, CO_2	Descomposición de materia orgánica; se libera en los océanos; combustión de combustibles fósiles	375 ppm en toda la troposfera
Monóxido de carbono, CO	Descomposición de materia orgánica; procesos industriales; combustión de combustibles fósiles	0.05 ppm en aire no contaminado; 1-50 ppm en áreas de tráfico urbano
Metano, CH_4	Descomposición de materia orgánica; percolado de gas natural	1.77 ppm en toda la troposfera
Óxido nítrico, NO	Descargas eléctricas; motores de combustión interna; combustión de materia orgánica	0.01 ppm en aire no contaminado; 0.02 ppm en esmog
Ozono, O_3	Descargas eléctricas; difusión desde la estratosfera; esmog fotoquímico	0 a 0.01 ppm en aire no contaminado; 0.5 ppm en esmog fotoquímico
Dióxido de azufre, SO_2	Gases volcánicos; incendios forestales; acción bacterial; combustión de combustibles fósiles; procesos industriales	0 a 0.01 ppm en aire no contaminado; 0.1-2 ppm en un ambiente urbano contaminado

TABLA 18.4 ■ Concentraciones medias de contaminantes atmosféricos en una atmósfera urbana típica

Contaminante	Concentración (ppm)
Monóxido de carbono	10
Hidrocarburos	3
Dióxido de azufre	0.08
Óxidos de nitrógeno	0.05
Oxidantes totales (ozono y otros)	0.02

Compuestos del azufre y lluvia ácida

Los compuestos que contienen azufre están presentes en cierta cantidad en la naturaleza, en una atmósfera no contaminada. Se originan durante la descomposición bacteriana de la materia orgánica, en los gases volcánicos, y de otras fuentes que aparecen en la tabla 18.3. La cantidad de compuestos que contienen azufre que se liberan en la atmósfera a nivel mundial a partir de fuentes naturales es de aproximadamente 24×10^{12} g por año, lo que es menor que la cantidad generada por actividades humanas (aproximadamente 79×10^{12} g por año). Los compuestos del azufre, principalmente el dióxido de azufre, SO_2, están entre los contaminantes más desagradables y nocivos de los gases contaminantes comunes. La tabla 18.4 ◂ muestra las concentraciones de varios gases contaminantes en un ambiente urbano *típico* (uno no tan afectado por el esmog). De acuerdo con estos datos, el nivel de dióxido de azufre es de 0.08 ppm o más, durante aproximadamente la mitad del tiempo. Esta concentración es mucho menor que la de los otros contaminantes, principalmente el monóxido de carbono. No obstante, el SO_2 se considera como el riesgo más serio para la salud entre los contaminantes que se muestran, sobre todo para las personas con dificultades respiratorias.

La combustión de carbón genera cerca del 65% del SO_2 que se libera al año en Estados Unidos. La mayor parte de esta cantidad corresponde a la quema de carbón de las plantas eléctricas de energía, las cuales generan aproximadamente el 50% de la electricidad. El grado en que las emisiones de SO_2 puedan llegar a ser un problema durante la quema de carbón depende del nivel de concentración de azufre. Debido a la preocupación relacionada con la contaminación por SO_2, el carbón bajo en azufre tiene mayor demanda y por lo tanto es más costoso. La mayor parte del carbón del este del Mississippi es relativamente alto en contenido de azufre, de hasta 6% en masa. La mayor parte del carbón de los estados del oeste de Estados Unidos tiene un menor contenido de azufre. Sin embargo, este carbón tiene también menor contenido calorífico por unidad de masa de carbón, de modo que la diferencia en el contenido de azufre por unidad de calor que se produce no es tan grande como con frecuencia se asume.

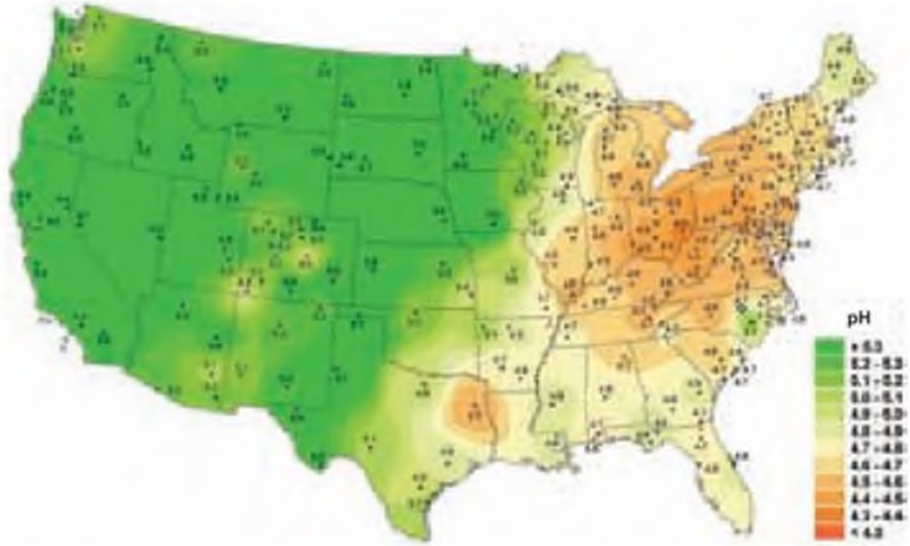
En China, la cual obtiene el 70% de su energía total del carbón, es el principal generador de SO_2 del mundo, produciendo alrededor de 24×10^{12} g de SO_2 al año de acuerdo con los cálculos oficiales en China y aproximadamente 34×10^{12} g de acuerdo con otras fuentes. Como resultado, dicha nación tiene el mayor problema de contaminación por SO_2.

El dióxido de azufre es nocivo tanto para la salud humana como para sus pertenencias; además, el SO_2 atmosférico se puede oxidar para formar SO_3 mediante rutas distintas (como la reacción con O_2 o O_3). Cuando el SO_3 se disuelve en agua, produce ácido sulfúrico, H_2SO_4:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

Muchos de los efectos ambientales que se atribuyen al SO_2 en realidad se deben al H_2SO_4.

La presencia de SO_2 en la atmósfera y el ácido sulfúrico que produce dan como resultado el fenómeno llamado **lluvia ácida** (los óxidos de nitrógeno, los cuales for-



▲ **Figura 18.6 Valores de pH de las fuentes de agua dulce en Estados Unidos, 2005. Los puntos numerados indican las ubicaciones de las estaciones de monitoreo.**

man ácido nítrico, también contribuyen mucho a la lluvia ácida). De forma natural, el agua de lluvia no contaminada es ácida y por lo general tiene un pH de aproximadamente 5.6. La fuente principal de su acidez natural es el CO_2, el cual reacciona con agua para formar ácido carbónico, H_2CO_3. Por lo general, la lluvia ácida tiene un pH de alrededor de 4. Esta acidez ha afectado a muchos lagos del norte de Europa, del norte de Estados Unidos y de Canadá, lo que ha reducido las poblaciones de peces y han afectado partes de las redes ecológicas dentro de los lagos y bosques circundantes.

El pH de la mayoría de las aguas naturales que contienen organismos vivos está entre 6.5 y 8.5, pero como muestra la figura 18.6 ▲ los valores de pH del agua dulce están por debajo de 6.5 en muchas partes de Estados Unidos. A niveles de pH por debajo de 4.0, se mueren todos los vertebrados, la mayoría de los invertebrados y muchos de los microorganismos. Los lagos más susceptibles al daño son aquellos con bajas concentraciones de iones básicos, como HCO_3^-, los cuales actúan como amortiguadores en contra de los cambios del pH. Más de 300 lagos en el estado de Nueva York no contienen peces, y 140 lagos en Ontario, Canadá, carecen de vida. La lluvia ácida que al parecer mató a los organismos en estos lagos tiene su origen a cientos de kilómetros en contra del viento en el Valle de Ohio y en las regiones de los Grandes Lagos. Algunas de estas regiones se están recuperando conforme disminuyen las emisiones de azufre de la combustión de los combustibles fósiles, en parte debido a la Ley del Aire Limpio, la cual ha dado como resultado una reducción de más del 40% de las emisiones de SO_2 de las plantas de energía desde 1980.

Debido a que los ácidos reaccionan con metales y con carbonatos, la lluvia ácida es corrosiva tanto para los metales como para los materiales de piedra para la construcción. Por ejemplo, el mármol y la piedra caliza, cuyo componente principal es el $CaCO_3$, son muy vulnerables al ataque de la lluvia ácida (Figura 18.7 ▶). Cada año se pierden miles de millones de dólares debido a la corrosión causada por la contaminación por SO_2.

Una manera de reducir la cantidad de SO_2 liberado al ambiente es eliminar el azufre del carbón y del petróleo antes de quemarlos. Aunque difíciles y costosos, se han desarrollado varios métodos para eliminar el SO_2 de los gases que se forman cuando se lleva a cabo la combustión del carbón y el petróleo. Por ejemplo, puede inyectarse piedra caliza pulverizada ($CaCO_3$) al horno de una planta de energía, donde se descompone en cal (CaO) y en dióxido de carbono:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

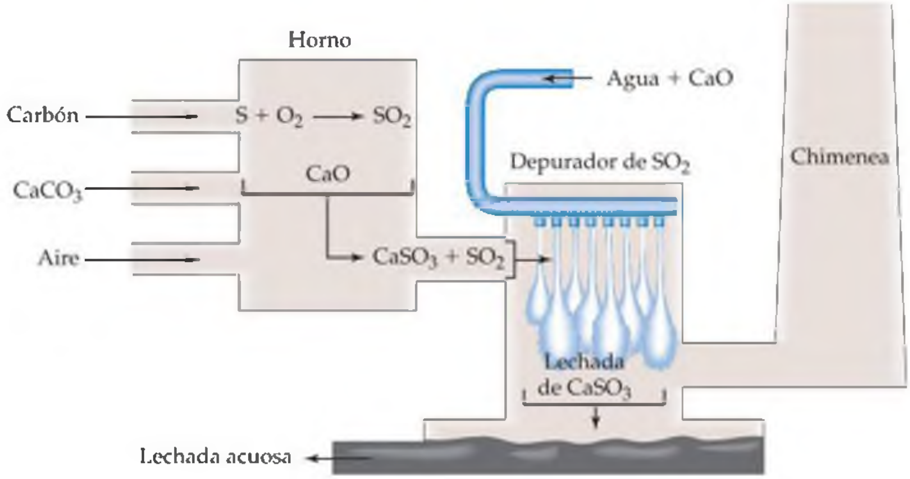
Luego el CaO reacciona con SO_2 para formar sulfito de calcio:

$$CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow CaSO_3(s)$$

(a)

(b)

▲ **Figura 18.7 Daño por lluvia ácida.** (a) Esta estatua del Field Museum, en Chicago, muestra los efectos de la corrosión ocasionada por la lluvia ácida y los contaminantes atmosféricos. (b) La misma estatua después de su restauración.



▶ **Figura 18.8 Método común para eliminar el SO_2 del combustible quemado.** La piedra caliza pulverizada se descompone en CaO, el cual reacciona con SO_2 para formar $CaSO_3$. El $CaSO_3$ y cualquier SO_2 sin reaccionar entran en una cámara de purificación llamada depurador, en donde un baño de CaO y agua convierte el SO_2 restante en $CaSO_3$ y precipita el $CaSO_3$ en un residuo acuoso conocido como lechada.

Las partículas sólidas de $CaSO_3$, así como la mayor parte del SO_2 que no ha reaccionado puede eliminarse del gas del horno haciéndolo pasar a través de una suspensión acuosa de cal (Figura 18.8▲). Sin embargo, no se elimina todo el SO_2 y, dadas las enormes cantidades de carbón y de petróleo que se queman a nivel mundial, es probable que la contaminación por SO_2 seguirá siendo un problema por algún tiempo.

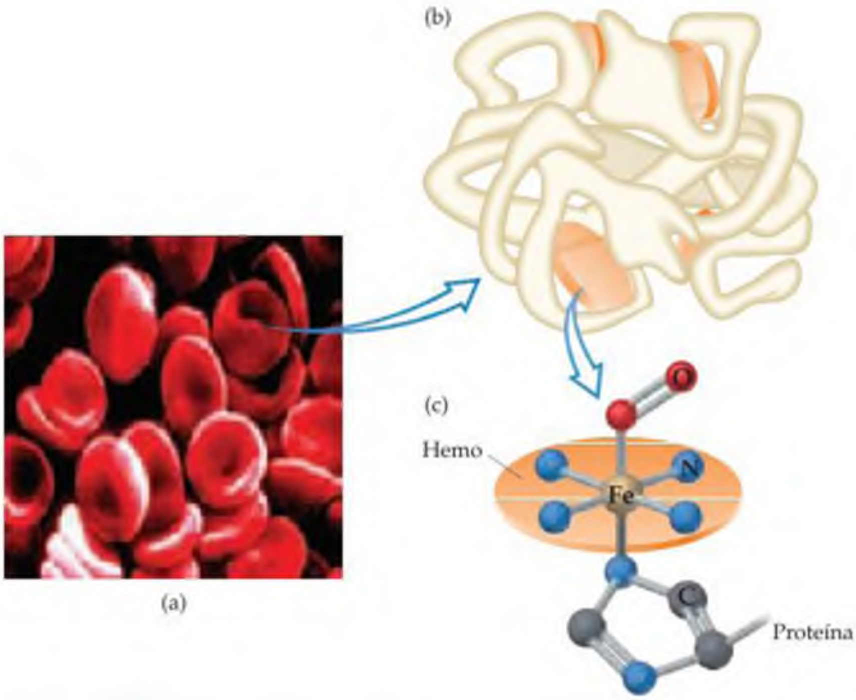
PIÉNSELO UN POCO

¿Qué comportamiento químico está asociado con los óxidos de azufre que originan la lluvia ácida?

Monóxido de carbono

El monóxido de carbono se forma por la combustión incompleta de materiales que contienen carbono, como los combustibles fósiles. En términos de la masa total, el CO es el más abundante de todos los gases contaminantes. El nivel de CO presente en el aire no contaminado es muy bajo, aproximadamente de 0.05 ppm. La cantidad de CO total estimada en la atmósfera es de aproximadamente 5.2×10^{14} g. Tan sólo en Estados Unidos, se producen alrededor de 1×10^{14} g de CO cada año, de los aproximadamente dos tercios de los cuales provienen de los automóviles.

El monóxido de carbono es una molécula relativamente poco reactiva y por consecuencia no representa una amenaza directa para la vegetación o los materiales. Sin embargo, afecta a los humanos. Tiene la capacidad inusual de enlazarse fuertemente con la **hemoglobina**, la proteína de los glóbulos rojos que contienen hierro [Figura 18.9(a)◀] que transporta el oxígeno en la sangre. La hemoglobina consta de cuatro cadenas proteínicas unidas entre sí por fuerzas intermoleculares débiles en un cúmulo [Figura 18.9(b)]. Cada cadena proteínica tiene una molécula hemo dentro de sus pliegues. En la figura 18.9(c) podemos ver la estructura esquemática del hemo. Observe que el hierro está situado en el centro de un plano de cuatro átomos de nitrógeno. Una molécula de hemoglobina en los pulmones captura una molécula de O_2, la cual reacciona con el átomo de hierro



▲ **Figura 18.9 La hemoglobina unida al O_2 y CO.** Los glóbulos rojos (a) contienen hemoglobina (b). La hemoglobina contiene cuatro unidades hemo, cada una de las cuales puede unirse a una molécula de O_2 (c). Cuando se expone al CO, el hemo enlaza de manera preferente al CO que al O_2.

para formar una especie llamada *oxihemoglobina*, abreviada como HbO_2. Conforme la sangre circula, la molécula de oxígeno se libera en los tejidos para ser utilizada en el metabolismo celular, es decir, para los procesos químicos que se llevan a cabo en la célula. ∞ (Sección 17.2, "La química y la vida: La sangre como una disolución amortiguadora")

Al igual que el O_2, el CO también se enlaza fuertemente con el hierro de la hemoglobina. Al complejo se le llama *carboxihemoglobina* y está representada como COHb. La constante de equilibrio de enlace de la hemoglobina humana del CO es alrededor de 210 veces mayor que la del O_2. Como resultado, una cantidad relativamente pequeña de CO puede desactivar una fracción sustancial de la hemoglobina en la sangre para transportar oxígeno. Por ejemplo, una persona que respira aire que contiene sólo 0.1% de CO inhala suficiente CO después de unas horas de respiración y convierte hasta un 60% de la hemoglobina en COHb, y por consiguiente reduce en un 60% la capacidad normal de la sangre para transportar oxígeno.

Bajo condiciones normales un no fumador que respira aire no contaminado tiene un COHb de 0.3 a 0.5% en el flujo sanguíneo. Esta cantidad proviene principalmente de la producción de pequeñas cantidades de CO durante el proceso químico normal del cuerpo y a partir de la pequeña cantidad de CO presente en el aire limpio. La exposición a grandes concentraciones de CO provoca el aumento en el nivel de COHb, el cual a su vez deja menos sitios de la Hb en donde el O_2 pueda unirse. Si el nivel de COHb es demasiado alto, el transporte de oxígeno se interrumpe y sobreviene la muerte. Debido a que el CO es incoloro e inodoro, el envenenamiento por CO ocurre con muy pocas señales de advertencia. Los dispositivos de combustión ventilados de manera inapropiada, como las linternas y estufas de keroseno, representan por tanto un peligro de salud potencial (Figura 18.10 ▶).

▲ **Figura 18.10 Advertencias sobre el monóxido de carbono.** Las linternas y las estufas de keroseno tienen etiquetas de advertencia con respecto a su uso en espacios cerrados, como una habitación interior. La combustión incompleta puede producir monóxido de carbono, CO, incoloro e inodoro, el cual es tóxico.

Óxidos de nitrógeno y esmog fotoquímico

Los óxidos de nitrógeno son los componentes principales del esmog, un fenómeno con el que los habitantes de las ciudades están familiarizados. El término *esmog* se refiere a una condición particular de la contaminación que es desagradable en ciertos ambientes urbanos, y que ocurre cuando las condiciones climáticas producen una masa de aire relativamente estancada. El esmog se hizo famoso en Los Ángeles, pero como en la actualidad también es común en otras áreas urbanas, se puede describir con más precisión como **esmog fotoquímico**, debido a que los procesos fotoquímicos desempeñan una función más importante en su formación (Figura 18.11 ▶).

▲ **Figura 18.11 Esmog fotoquímico.** El esmog se produce principalmente por la acción de la luz solar sobre los gases de escape de los automóviles.

La mayoría de las emisiones de óxido de nitrógeno (aproximadamente el 50%) proviene de los automóviles, los autobuses y otras formas de transporte. El óxido nítrico, NO, se forma en cantidades pequeñas dentro de los cilindros de los motores de combustión interna por la combinación directa del nitrógeno y el oxígeno.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) \quad \Delta H = 180.8 \text{ kJ} \qquad [18.11]$$

Como vimos en el recuadro "La química en acción" de la sección 15.7, la constante de equilibrio K de esta reacción se incrementa de aproximadamente 10^{-15} a 300 K (cerca de la temperatura ambiente) alrededor de 0.05 a 2400 K (aproximadamente la temperatura en el cilindro de un motor durante la combustión). De esta forma, la reacción es más favorable a altas temperaturas. De hecho, se forma algo de NO en cualquier combustión a alta temperatura. Como resultado, las plantas de energía eléctrica también contribuyen de manera importante a la contaminación por óxido de nitrógeno.

Antes de la instalación de los dispositivos de control de contaminantes en los automóviles, los niveles normales de emisión de NO_x eran de 4 gramos por milla (g/mi) (la x es 1 o 2, debido a que se forma tanto NO como NO_2, aunque predomina el NO). A partir de 2004, los estándares de emisión de NO_x de los automóviles requieren una reducción en etapas a 0.07 g/mi para el 2009. La tabla 18.5 ▶ resume los estándares federales en Estados Unidos para las emisiones de hidrocarburos y NO_x desde 1975 así como los estándares más restrictivos reforzados en California.

TABLA 18.5 ■ Estándares nacionales en Estados Unidos para las emisiones del escape de los automotores*

Año	Hidrocarburos (g/mi)	Óxidos de nitrógeno (g/mi)
1975	1.5 (0.9)	3.1 (2.0)
1980	0.41 (0.41)	2.0 (1.0)
1985	0.41 (0.41)	1.0 (0.4)
1990	0.41 (0.41)	1.0 (0.4)
1995	0.41 (0.25)	0.4 (0.4)
2004	0.075 (0.05)	0.07 (0.05)

*Los estándares de California aparecen en paréntesis

En el aire, el óxido nítrico (NO) se oxida con facilidad para formar dióxido de nitrógeno (NO_2):

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) \quad \Delta H = -113.1 \text{ kJ} \qquad [18.12]$$

La constante de equilibrio para esta reacción disminuye de alrededor de 10^{12} a 300 K, a aproximadamente 10^{-5} a 2400 K. La fotodisociación de NO_2 inicia las reacciones asociadas con el esmog fotoquímico. La disociación de NO_2 en NO y O requiere 304 kJ/mol, lo que corresponde a una longitud de onda del fotón igual a 393 nm. Por consiguiente, a la luz del Sol el NO_2 experimenta una disociación para formar NO y O:

$$NO_2(g) + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g) \qquad [18.13]$$

El oxígeno atómico formado experimenta varias reacciones posibles, una de las cuales produce ozono, como describimos antes:

$$O(g) + O_2 + M(g) \longrightarrow O_3(g) + M^*(g) \qquad [18.14]$$

El ozono es un componente clave en el esmog fotoquímico. Aunque es un filtro de UV esencial en la atmósfera superior, el ozono es un contaminante indeseable en la troposfera. Es demasiado reactivo y tóxico, y respirar aire que contiene cantidades apreciables de ozono puede ser muy peligroso para las personas que sufren de asma, atletas y personas de edad avanzada. Por consiguiente, tenemos dos problemas con el ozono: cantidades excesivas en muchos ambientes urbanos, en donde es peligroso, y la disminución en la estratosfera, en donde es vital.

Además de los óxidos de nitrógeno y del monóxido de carbono, un motor de automóvil emite también *hidrocarburos* que no se quemaron y son contaminantes. Estos compuestos orgánicos, que están formados por completo de carbono e hidrógeno, son los componentes principales de la gasolina (Sección 25.3) y son los constituyentes más importantes del esmog. Un motor típico sin un control de emisiones eficaz emite aproximadamente de 10 a 15 gramos de estos compuestos por milla. Los estándares actuales requieren que las emisiones de hidrocarburos sean menores a 0.75 gramos por milla. Los organismos vivos también emiten hidrocarburos de forma natural (vea el recuadro "Una panorama detallado", más adelante en esta sección).

La reducción o eliminación del esmog requiere que los componentes esenciales para su formación se eliminen del escape de los automóviles. Los convertidores catalíticos están diseñados para reducir de manera drástica los niveles de NO_x y de hidrocarburos, dos de los componentes más importantes del esmog. ∞∞ (Sección 14.7, "La química en acción: Convertidores catalíticos")

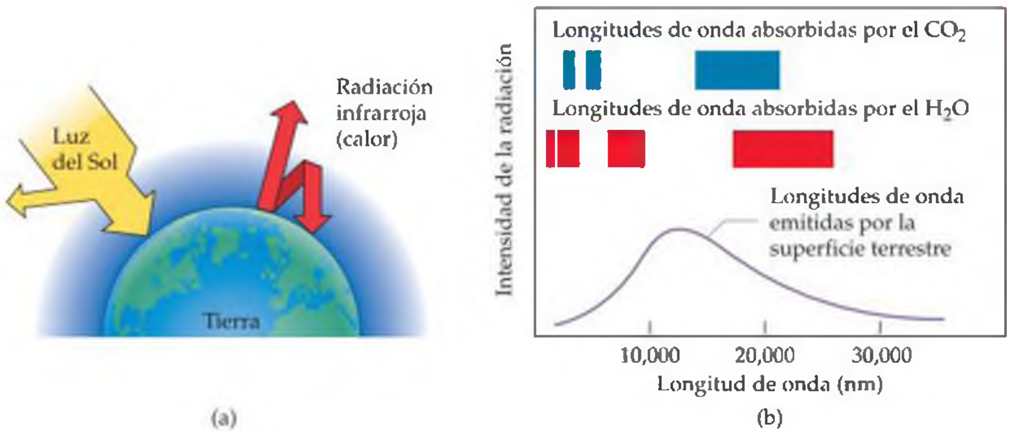
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál reacción fotoquímica en la que intervienen los óxidos de nitrógeno inicia la formación del esmog fotoquímico?

Vapor de agua, dióxido de carbono y clima

Ya vimos cómo la atmósfera hace posible la vida en la Tierra como la conocemos al impedir el paso de la radiación nociva de longitud de onda corta. Además, la atmósfera es esencial para mantener una temperatura moderada y razonablemente uniforme en la superficie del planeta. Los dos componentes atmosféricos de mayor importancia para mantener la temperatura de la superficie terrestre son el dióxido de carbono y el agua. Sin ellos, la temperatura promedio de la superficie terrestre sería de 254 K, una temperatura demasiado baja para mantener la vida.

En general, la Tierra se encuentra en equilibrio térmico con su entorno. Esto significa que la Tierra irradia energía hacia el espacio a una velocidad igual a la velocidad a la cual absorbe energía del Sol. El Sol tiene una temperatura superficial de aproximadamente 6000 K. Como se ve desde el espacio exterior, la Tierra es relativamente fría (254 K). La temperatura de un objeto determina la distribución de las longitudes de onda de la radiación que emite. ∞∞ (Sección 6.2) ¿Por qué la Tierra, vista desde el exterior de su atmósfera, aparenta ser más fría que la temperatura que por lo general experimentamos en la superficie? La troposfera es transparente a la luz visible pero no a la radiación infrarroja. La figura 18.12 ▸ muestra la distribución de la radiación en la superficie de la Tierra y las longitudes de onda que absorbe el vapor de agua en la atmósfera y el dióxido de carbono. De acuerdo con la gráfica, estos gases atmosféricos absorben la mayor parte de la radiación que va hacia el exterior desde la superficie terrestre. Al hacerlo, ayudan a mantener una temperatura uniforme y habitable en la superficie al mantener encerrada, por así decirlo, la radiación infrarroja, que percibimos como calor.



◀ **Figura 18.12 ¿Por qué la Tierra parece tan fría desde el espacio exterior?** (a) El dióxido de carbono y el agua de la atmósfera absorben ciertas longitudes de onda de la radiación infrarroja, la que contribuye a impedir que la energía escape de la superficie terrestre. (b) La distribución de las longitudes de onda que absorbe el CO_2 y el H_2O comparados con las longitudes de onda emitidas por la superficie terrestre.

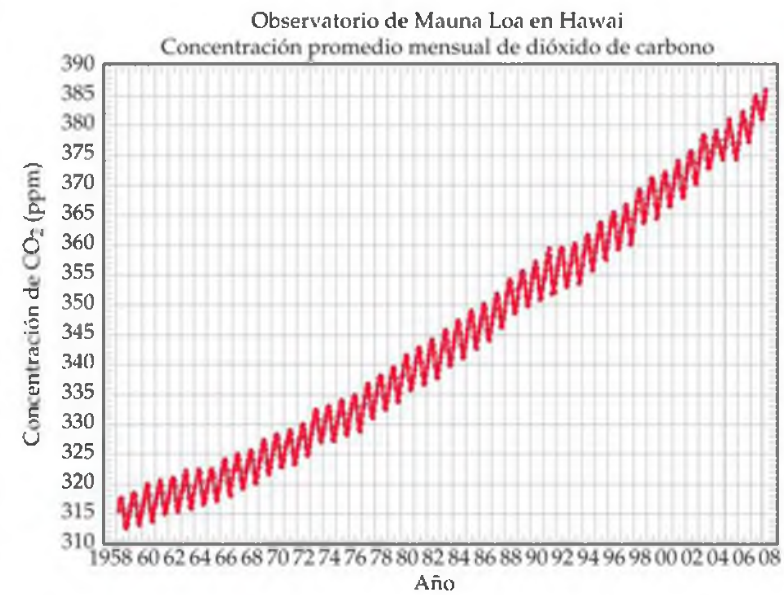
A la influencia del H_2O, CO_2 y otros gases atmosféricos sobre la temperatura de la Tierra se le llama *efecto invernadero*, debido a que estos gases que atrapan calor actúan de forma muy parecida al vidrio de un invernadero. Asimismo, a estos gases se les llama *gases invernadero*.

El vapor de agua es el que más contribuye al efecto invernadero. La presión parcial del vapor de agua en la atmósfera varía de manera importante de un sitio a otro y de un momento a otro, pero por lo general es más elevado cerca de la superficie terrestre y disminuye en gran medida al aumentar la altura. Debido a que el vapor de agua absorbe mucha radiación infrarroja, desempeña la función más importante en el mantenimiento de la temperatura atmosférica durante la noche, cuando la superficie emite radiación hacia el espacio y no recibe energía solar. En climas desérticos muy secos, donde la concentración de vapor de agua es inusualmente baja, puede sentirse mucho calor durante el día pero mucho frío durante la noche. En ausencia de una gran capa de vapor de agua que absorba y luego irradie parte de la radiación infrarroja de regreso a la Tierra, la superficie pierde esta radiación en el espacio y se enfría muy rápido.

El dióxido de carbono desempeña una secundaria, pero muy importante función en el mantenimiento de la temperatura de la superficie. La quema de combustibles fósiles a nivel mundial, principalmente carbón y petróleo, a gran escala en la era moderna han incrementado de manera importante el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera. Por ejemplo, para tener una idea de la cantidad de CO_2 producido por la combustión de hidrocarburos y otras sustancias que contienen carbono, las cuales son componentes de los combustibles fósiles, considere la combustión del butano, C_4H_{10}. La combustión de 1.00 g de C_4H_{10} produce 3.03 g de CO_2. ∞ (Sección 3.6) De forma similar, un galón (3.78 L) de gasolina (densidad = 0.70 g/mL y composición aproximada C_8H_{18}) produce unos 8 kg (18 lb) de CO_2. La quema de combustibles fósiles libera al año cerca de 2.2×10^{16} g (24 miles de millones de toneladas) de CO_2 a la atmósfera, en su mayoría proveniente de los vehículos de transporte.

La mayor parte del CO_2 lo absorben los océanos o lo utilizan las plantas para la fotosíntesis. No obstante, en la actualidad generamos CO_2 mucho más rápido de lo que se puede absorber o utilizar. Los químicos han monitoreado las concentraciones del CO_2 en la atmósfera desde 1958. El análisis del aire atrapado en los glaciares de la Antártida y de Groenlandia hacen posible determinar los niveles de CO_2 en la atmósfera durante los últimos 160,000 años. Estas mediciones revelan que el nivel de CO_2 ha permanecido casi constante desde hace 10,000 años, hasta casi el inicio de la Revolución Industrial, hace 300 años. Desde entonces, la concentración de CO_2 ha aumentado alrededor de un 30%, alcanzando un máximo actual de aproximadamente 386 ppm (Figura 18.13 ▶).

▼ **Figura 18.13 Elevación de los niveles de CO_2.** La concentración del CO_2 atmosférico se ha elevado en más de un 15% desde finales de la década de 1950. Estos datos se registraron en el observatorio de Mauna Loa en Hawai mediante el monitoreo de la absorción de la radiación infrarroja. La forma dentada de la gráfica se debe a variaciones temporales regulares en la concentración del CO_2 en cada año.



Está surgiendo un consenso entre los científicos de que este incremento en la concentración de CO_2 en la atmósfera ya está alterando el clima de la Tierra y que podría ser responsable del incremento observado en la temperatura del aire promedio global de 0.3 a 0.6 °C con respecto al siglo pasado. Con frecuencia los científicos utilizan el término cambio climático en lugar de calentamiento global para referirse a este efecto, debido a que mientras que la temperatura global de la Tierra se eleva, afecta a los vientos y a las corrientes oceánicas de manera que algunas zonas se enfrían, mientras que otras se calientan.

De acuerdo con las proporciones presentes y futuras de uso de combustibles fósiles, se espera que el nivel de CO_2 atmosférico se duplique a partir de su nivel actual de entre 2050 y 2100. Los modelos por computadora predicen que este aumento dará como resultado un incremento en la temperatura promedio global de 1 a 3 °C. Con un cambio de temperatura de esta magnitud, se esperarían cambios importantes en el clima global. Debido a que existen demasiados factores a la hora de determinar el clima, no podemos predecir con certeza qué cambios ocurrirán. Sin embargo, queda claro que la humanidad ha adquirido el potencial para modificar de manera sustancial el clima del planeta debido al cambio en las concentraciones de CO_2 y otros gases que atrapan el calor en la atmósfera.

La amenaza del calentamiento global debido al CO_2 atmosférico ha provocado una considerable investigación enfocada en las diversas formas de capturar el gas desde sus fuentes de combustión más grandes y almacenarlos a gran profundidad bajo tierra o debajo del subsuelo marino. Existe también mucho interés en el desarrollo de nuevas formas de utilización del CO_2 como materia prima. Las aproximadamente 115 millones de toneladas de CO_2 que por lo general se utilizan en la

Un panorama detallado OTROS GASES INVERNADERO

Aunque el CO_2 recibe la mayor atención, otros gases en total hacen una contribución aproximadamente igual para el efecto invernadero. Entre estos gases se encuentran el metano, CH_4, los hidrofluorocarbonos (HFCs) como el CH_2FCF_3, y los clorofluorocarbonos (CFCs) como el CF_2Cl_2. Los HFCs han reemplazado a los CFCs en una gran variedad de aplicaciones como los refrigerantes y los gases para aire acondicionado. ∞ (Sección 18.3) Aunque no contribuyen al adelgazamiento de la capa de ozono, los HFCs son sin embargo gases invernadero fuertes. Su concentración total en la atmósfera es aún muy pequeña (40 partes por trillón), pero esta cantidad aumenta aproximadamente 10% por año. De esta manera, estas sustancias contribuyen cada vez más al efecto invernadero.

En la actualidad el metano hace una importante contribución al efecto invernadero. Cada molécula de metano tiene alrededor de 25 veces el efecto invernadero de una molécula de CO_2. Los estudios del gas atmosférico atrapado hace mucho tiempo en las capas de hielo de Groenlandia y en la Antártida muestran que la concentración de metano en la atmósfera ha aumentado durante la era industrial, desde los valores preindustriales que van de 0.3 a 0.7 ppm hasta el valor presente aproximado de 1.8 ppm. Las mayores fuentes de metano están asociadas con la agricultura y el uso de combustibles fósiles.

El metano se forma mediante un proceso biológico que ocurre en ambientes bajos en oxígeno. Las bacterias anaeróbicas, las cuales proliferan en pantanos y vertederos, cerca de las raíces de las plantas de arroz, y en los sistemas digestivos de las vacas y otros animales rumiantes, producen metano (Figura 18.14 ▶). También escapa a la atmósfera durante la extracción y el transporte de gas natural (vea el recuadro "La química en acción", sección 10.5). Se estima que cerca de dos tercios de las emisiones de metano presente en nuestros días, las cuales aumentan a razón de 1% anual, están relacionadas con actividades humanas.

El metano tiene una vida en la atmósfera de aproximadamente 10 años, mientras que el CO_2 tiene una vida mucho más prologada. A primera vista, esto podría verse como algo bueno, pero existen efectos indirectos a considerar. Parte del metano se oxida en la estratosfera, lo que produce vapor de agua, un poderoso gas invernadero que de otra manera estaría virtualmente ausente de la estratosfera. En la troposfera el metano es atacado por especies reactivas como los radicales OH o los óxidos de nitrógeno, que en algún momento producen otros gases invernadero como O_3. Se ha estimado que los efectos del cambio en el clima por CH_4 son más de la mitad que los del CO_2. Dada esta gran contribución, se podrían lograr importantes reducciones del efecto invernadero mediante la reducción de las emisiones de metano o mediante la captura de emisiones para su uso como combustible.

▲ **Figura 18.14 Producción de metano.** Los animales rumiantes, como las vacas y las ovejas, producen metano en sus sistemas digestivos. En Australia las ovejas y el ganado producen alrededor del 14% de las emisiones totales de gases invernadero del país.

industria química global no es más que una pequeña fracción de las 24 miles de millones de toneladas de emisiones anuales de CO_2. Sin embargo, el uso de CO_2 como materia prima quizá nunca será lo suficientemente grande para reducir la concentración atmosférica.

PIÉNSELO UN POCO

Explique por qué las temperaturas nocturnas permanecen más altas en lugares en donde existe más humedad.

18.5 EL OCÉANO MUNDIAL

El agua es el líquido más común en la Tierra. Cubre el 72% de la superficie terrestre y es esencial para la vida. El 65% en masa de nuestro cuerpo es agua. Debido a la extensa formación de enlaces por puente de hidrógeno, el agua tiene puntos de ebullición y fusión inusualmente altos y una capacidad calorífica elevada. (Sección 11.2) El carácter altamente polar del agua es responsable de su capacidad excepcional para disolver una gran variedad de sustancias iónicas y polares covalentes. Muchas reacciones se llevan a cabo en agua, incluso las reacciones en las cuales el H_2O por sí misma es un reactivo. Por ejemplo, recuerde que el H_2O puede participar en reacciones ácido-base como donador o aceptor de un protón. (Sección 16.3) En el capítulo 20 veremos que el H_2O puede participar también en las reacciones de oxidación-reducción como donador o como aceptor de electrones. Todas estas propiedades desempeñan una función importante en nuestro ambiente.

Agua de mar

La capa inmensa de agua salada que cubre una parte tan grande del planeta está comunicada y por lo general tiene una composición constante. Por esta razón, los oceanógrafos hablan de un océano mundial en lugar de océanos separados como lo aprendemos en los libros de geografía. El océano mundial es enorme. Su volumen es de 1.35×10^9 km^3. Casi toda el agua de la Tierra, el 97.2%, se encuentra en el océano mundial. Del 2.8% restante, 2.1% se encuentran en la forma de casquetes de hielo y glaciares. Toda el agua dulce de los lagos, ríos y aguas subterráneas, representan sólo el 0.6%. La mayor parte del 0.1% restante se encuentra en aguas salobres (saladas), como la del Gran Lago Salado en Utah.

Con frecuencia al agua de mar se le conoce como agua salina. La **salinidad** del agua de mar es la masa en gramos de las sales secas presentes en 1 kg de agua de mar. En el océano mundial los promedios de salinidad son de aproximadamente 35. En otras palabras, el agua de mar contiene alrededor de 3.5% en masa de sales disueltas. La lista de elementos presentes en el agua de mar es muy larga. Sin embargo, la mayoría sólo está presente en concentraciones muy bajas. En la tabla 18.6▼ aparece una lista de las 11 especies iónicas más abundantes en el agua de mar.

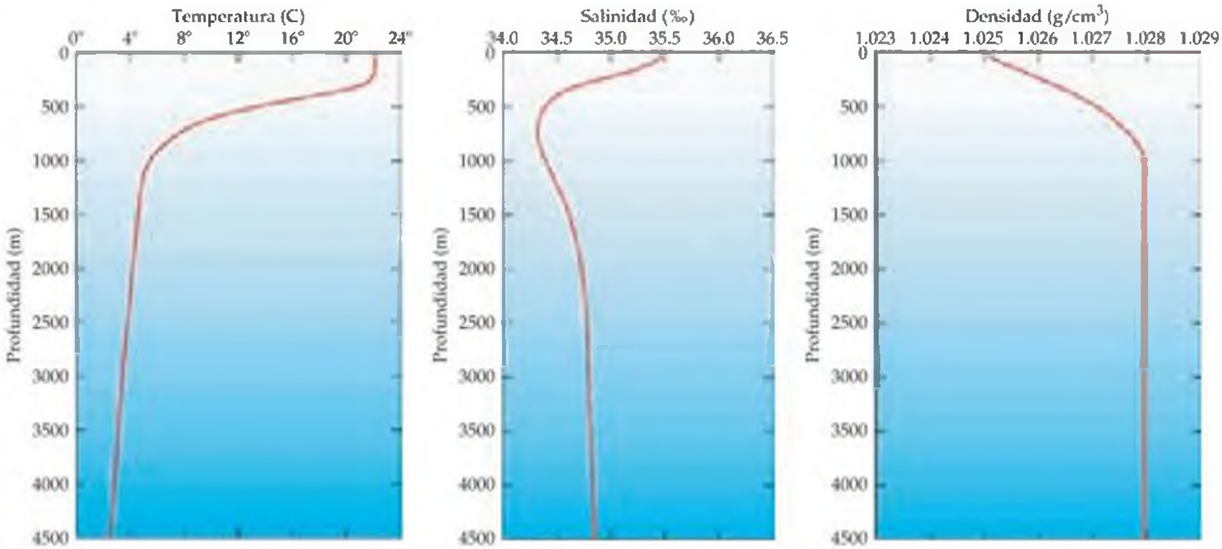
Las propiedades del agua de mar (su salinidad, densidad y temperatura) varían como una función de la profundidad (Figura 18.15▼). La luz del Sol penetra bien sólo 200 m dentro del mar; la región entre 200 y 1000 m de profundidad es la "zona de crepúsculo", en donde la luz visible se pierde. Por debajo de los 1000 m de profundidad, el océano es muy negro y frío, de alrededor de 4 °C. El transporte de calor, sal y otras sustancias químicas al lo largo del océano es influenciado por estos cambios en las propiedades físicas del agua de mar y a su vez los cambios en la manera en que se transporta el calor y las sustancias afectan las corrientes oceánicas y el clima global.

El mar es tan inmenso que si una sustancia está presente en el agua de mar en proporción de sólo 1 parte por billón (ppb, esto es 1×10^{-6} g por kilogramo de agua), aún existen 1×10^{12} kg de esta en el océano mundial. No obstante, el océano rara vez sa utiliza como una

TABLA 18.6 ■ Componentes iónicos del agua de mar presentes en concentraciones mayores a 0.001 g/kg (1 ppm)

Componente iónico	Agua de mar g/kg	Concentración (*M*)
Cloro, Cl^-	19.35	0.55
Sodio, Na^+	10.76	0.47
Sulfato, SO_4^{2-}	2.71	0.028
Magnesio, Mg^{2+}	1.29	0.054
Calcio, Ca^{2+}	0.412	0.010
Potasio, K^+	0.40	0.010
Dióxido de carbono*	0.106	2.3×10^{-3}
Bromuro, Br^-	0.067	8.3×10^{-4}
Ácido bórico, H_3BO_3	0.027	4.3×10^{-4}
Estroncio, Sr^{2+}	0.0079	9.1×10^{-5}
Fluoruro, F^-	0.0013	7.0×10^{-5}

*El CO_2 está presente en el agua de mar como HCO_3^- y CO_3^{2-}.



▲ **Figura 18.15 Temperatura promedio, salinidad y densidad del agua de mar como una función de la profundidad.** Windows to the Universe, of the University Corporation for Atmospheric Research. *Copyright © 2004 University Corporation for Atmospheric Research. Todos los derechos reservados.*

fuente de materias primas debido a que el costo de la extracción de las sustancias deseadas es muy alto. Sólo tres sustancias se han obtenido del agua de mar en cantidades importantes a nivel comercial: el cloruro de sodio, el bromo (de las sales de bromuro), y el magnesio (a partir de sus sales).

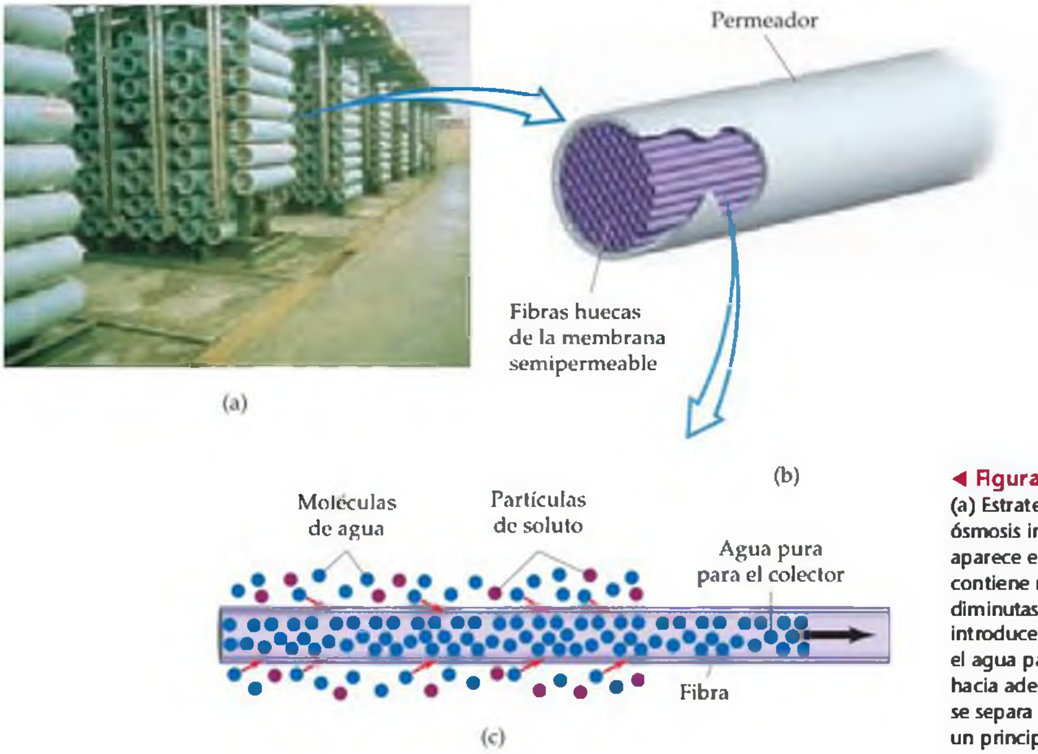
La absorción de CO_2 por el océano desempeña una función importante en el clima global. El dióxido de carbono reacciona con agua para formar ácido carbónico, H_2CO_3, ∞ (Sección 16.6) y mientras el océano mundial absorbe el CO_2 de la atmósfera, aumenta la concentración de H_2CO_3 en el océano. Sin embargo, la mayor parte del carbono en el océano se encuentra en la forma de iones HCO_3^- y CO_3^{2-}. Estos iones forman un sistema amortiguador que mantiene el pH promedio del océano entre 8.0 y 8.3. Se predice que la capacidad amortiguadora del océano mundial disminuirá a medida que la concentración de CO_2 en la atmósfera aumentará, debido al incremento de la concentración de H_2CO_3. Con menos capacidad amortiguadora, el ion carbonato se puede precipitar como $CaCO_3$, uno de los componentes principales de las conchas marinas. De esta forma, tanto las reacciones de equilibrio ácido-base como las reacciones de equilibrio de solubilidad ∞ (Sección 17.4) forman una complicada red de interacciones que vinculan al océano con la atmósfera y con el clima global.

Desalinización

Debido a su contenido elevado en sales, el agua de mar no es adecuada para el consumo humano y para la mayoría de los usos que le damos al agua. En Estados Unidos el contenido de sal de los suministros de agua municipales está restringido por los códigos de salud a no más de 500 ppm (0.05% en masa). Esta cantidad es mucho más baja que el 3.5% de sales disueltas presentes en el agua de mar y al 0.5% que contiene el agua salobre que se encuentra en el subsuelo de algunas regiones. A la eliminación de sales del agua de mar o de las aguas salobres para hacerla aprovechable para el consumo se le llama **desalinización**.

El agua se puede separar de las sales disueltas mediante la *destilación*, debido a que el agua es una sustancia volátil y las sales no lo son. ∞ (Sección 13.5: "Un panorama detallado: disoluciones ideales con dos o más componentes volátiles") El principio de destilación es muy sencillo, pero llevar a cabo el proceso a gran escala presenta muchos problemas. Por ejemplo, al destilar el agua del agua de mar, las sales se vuelven más y más concentradas y terminan por precipitar.

El agua de mar también se puede desalinizar por **ósmosis inversa**. Recuerde que la ósmosis es el desplazamiento neto de las moléculas de disolvente, pero no de moléculas de soluto, a través de una membrana semipermeable. ∞ (Sección 13.5) En la ósmosis, el disolvente pasa de la disolución más diluida hacia la más concentrada. Sin embargo, si se aplica suficiente presión externa, la ósmosis puede detenerse y, aún a presiones más altas, revertirse. Cuando esto ocurre, el disolvente pasa de la disolución más concentrada hacia la más diluida. En instalaciones modernas



◀ **Figura 18.16 Ósmosis inversa.** (a) Estrategiata de desalinización por ósmosis inversa. (b) Cada cilindro que aparece en (a) se llama permeador y contiene muchos millones de fibras huecas diminutas. (c) Cuando el agua de mar se introduce bajo presión en el permeador, el agua pasa a través de la pared de la fibra hacia adentro de la fibra y de esta manera se separa de todos los iones presentes en un principio en el agua de mar.

de ósmosis inversa se utilizan fibras huecas diminutas como membranas semipermeables. El agua se introduce en las fibras mediante presión y se recupera el agua desalinizada, como muestra la figura 18.16 ▲.

La investigación y desarrollo para la mejora de tecnologías de desalinización está en proceso, y ya existen en la actualidad aproximadamente 11,000 plantas de desalinización en 120 países alrededor del mundo. La planta desalinizadora más grande del mundo se encuentra en Jubail, Arabia Saudita. Esta planta proporciona 50% del agua potable de dicho país utilizando la ósmosis inversa para desalinizar el agua de mar del Golfo Pérsico. Dichas plantas se están haciendo comunes en Estados Unidos. La más grande, cerca de Tampa Bay, Florida, está programada para ser funcional en 2008 y una vez terminada producirá mediante ósmosis inversa 35 millones de galones de agua potable por día. También existen los desalinizadores de ósmosis inversa a pequeña escala, operados manualmente para su uso en campamentos, viajes y en el mar (Figura 18.17 ▶).

▲ **Figura 18.17 Un dispositivo desalinizador portátil.** Este desalinizador de agua operado manualmente funciona por ósmosis inversa; puede producir 4.5 L (1.2 gal) de agua pura del agua de mar en una hora.

18.6 AGUA DULCE

Estados Unidos es afortunado por su abundancia en agua dulce, se estiman reservas por 1.7×10^{15} litros, los cuales se renuevan durante las lluvias. Se utilizan aproximadamente 9×10^{11} litros de agua dulce cada día en Estados Unidos. La mayoría se utiliza para la agricultura (41%) y energía hidroeléctrica (39%), con pequeñas cantidades para la industria (6%), necesidades domésticas (6%) y agua potable (1%). Un adulto necesita beber alrededor de 2 litros de agua al día. En Estados Unidos el uso diario de agua por persona excede de más este nivel de subsistencia, a un promedio de aproximadamente 300 L/día para el consumo e higiene personal. Utilizan alrededor de 8 L/persona para cocinar y beber, aproximadamente 120 L/persona para limpieza (baño, lavandería y limpieza del hogar), 80 L/persona para el desagüe de baños, y 80 L/persona para regar las plantas.

La cantidad total de agua dulce en la Tierra no representa una fracción muy grande del total de agua existente. De hecho, el agua dulce es uno de los recursos más preciados. Se forma a partir de su evaporación de los océanos y de la tierra. El vapor de agua que se acumula en la atmósfera se transporta por circulación atmosférica global, luego regresa a la Tierra en forma de lluvia, nieve y otras formas de precipitación.

Cuando la lluvia cae y el agua corre sobre la tierra en su camino hacia los océanos, disuelve una variedad de cationes (principalmente Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} y Fe^{2+}), aniones (principalmente Cl^-, SO_4^{2-} y HCO_3^-) y gases (principalmente O_2, N_2 y CO_2). Cuando utilizamos agua, se disuelve en ella materiales adicionales, como los desechos de los seres humanos. Al aumentar nuestra población y la cantidad de desechos contaminantes hacia el ambiente, encontramos que debemos invertir cantidades siempre crecientes de dinero y recursos para garantizar el suministro de agua dulce.

Oxígeno disuelto y calidad del agua

La cantidad de O_2 disuelto en agua es un indicador importante de la calidad del agua. El agua que está completamente saturada con aire a 1 atm y 20 °C contiene aproximadamente 9 ppm de O_2. El oxígeno es necesario para los peces y muchos otros organismos vivos acuáticos. Los peces de agua fría requieren que el agua contenga al menos 5 ppm de oxígeno disuelto para sobrevivir. Las bacterias aeróbicas consumen oxígeno disuelto para oxidar los materiales orgánicos y satisfacer así sus requerimientos de energía. Al material orgánico que las bacterias oxidan se le llama **biodegradable**. Esta oxidación ocurre mediante un conjunto complejo de reacciones químicas, y el material orgánico desaparece gradualmente.

Las cantidades excesivas de materiales orgánicos biodegradables en agua son perjudiciales debido a que eliminan del agua el oxígeno necesario para sustentar la vida animal normal. Entre las fuentes de estos materiales biodegradables, llamados *desechos que demandan oxígeno*, se incluyen las aguas negras, los desechos industriales generados de las plantas procesadoras de alimentos, las fábricas de papel y el efluente (desechos líquidos) de las plantas empacadoras de alimentos.

En presencia de oxígeno, el carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y fósforo en material biodegradable terminan principalmente como CO_2, HCO_3^-, H_2O, NO_3^-, SO_4^{2-} y fosfatos. En ocasiones, la formación de estos productos de oxidación reducen la cantidad de oxígeno disuelto al punto en donde las bacterias aeróbicas no pueden sobrevivir. Entonces, las bacterias anaeróbicas llevan a cabo el proceso de descomposición, y forman CH_4, NH_3, H_2S, PH_3 y otros productos, muchos de los cuales contribuyen a los desagradables olores de algunas aguas contaminadas.

Los nutrientes de las plantas, particularmente el nitrógeno y el fósforo, contribuyen a la contaminación del agua al estimular el crecimiento excesivo de las plantas acuáticas. Los resultados más visibles del crecimiento excesivo de las plantas son las algas flotantes y las aguas turbias. Sin embargo, lo más importante es que a medida que el crecimiento de las plantas se vuelve excesivo, la cantidad de materia vegetal muerta y en descomposición aumenta con rapidez, un proceso llamado *eutrofización* (Figura 18.18 ◀). Las plantas en descomposición consumen O_2 al ser biodegradadas, lo que origina el agotamiento del oxígeno en el agua. Sin un suministro suficiente de oxígeno, el agua a su vez, no puede sustentar cualquier forma de vida animal. Las fuentes más importantes de compuestos de nitrógeno y fósforo en el agua son los desechos domésticos (detergentes que contienen fosfatos y desechos del cuerpo que contienen nitrógeno), filtraciones de tierra agrícola (fertilizantes que contienen tanto nitrógeno como fósforo) y filtraciones de áreas de ganado (desechos animales que contienen nitrógeno).

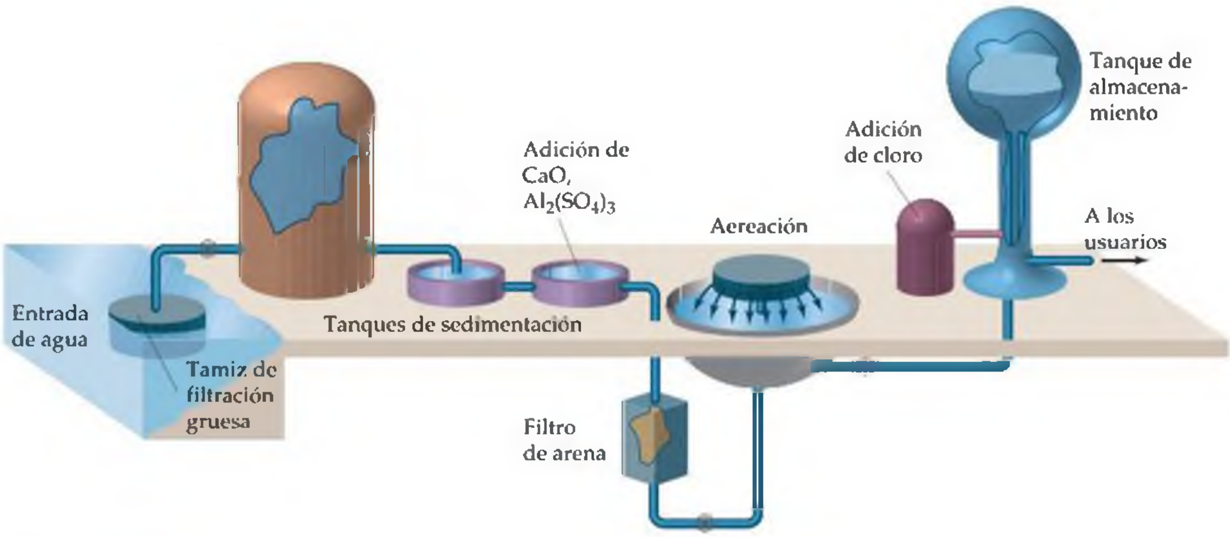
▲ **Figura 18.18 Eutrofización.** El crecimiento de algas y lentejas de agua en este estanque se debe a los desechos agrícolas. Los desechos alimentan el crecimiento de las algas y de las lentejas de agua, las cuales agotan el oxígeno del agua, un proceso llamado eutrofización. Un lago eutrófico no puede sustentar la presencia de peces.

PIÉNSELO UN POCO

Una prueba común de la calidad del agua tiene que ver con la medición del oxígeno disuelto, almacenando el agua en un recipiente cerrado a una temperatura constante durante cinco días, y midiendo de nuevo el oxígeno disuelto. Si la prueba muestra una disminución considerable de oxígeno disuelto durante el periodo de cinco días, ¿qué podemos concluir con respecto a la naturaleza de los contaminantes presentes?

Tratamiento de suministros de agua municipales

El agua necesaria para el uso doméstico, la agricultura y los procesos individuales se toma ya sea de los lagos, de los ríos y de las fuentes subterráneas naturales existentes o las represas. La mayor parte del agua que llega a los sistemas municipales es agua "usada": que ya ha pasado por uno o más sistemas de alcantarillado o plan-



▲ **Figura 18.19 Etapas comunes en el tratamiento de agua para un sistema público de distribución de agua.**

tas industriales. Como consecuencia, esta agua se debe tratar antes de distribuirla a nuestras tomas domésticas. El tratamiento de aguas municipales por lo general comprende cinco etapas: filtración gruesa, sedimentación, filtración por arena, aereación y esterilización. La figura 18.19 ▲ muestra un proceso de tratamiento típico.

Después de la filtración gruesa a través de un tamiz, al agua se le deja reposar en grandes tanques de sedimentación en los cuales se asienta la arena finamente dividida y otras partículas diminutas. Para ayudar a eliminar las partículas muy pequeñas, primero se debe hacer al agua un poco básica mediante la adición de CaO. Luego se agrega $Al_2(SO_4)_3$. El sulfato de aluminio reacciona con iones OH^- para formar un precipitado esponjoso y gelatinoso de $Al(OH)_3$ ($K_{ps} = 1.3 \times 10^{-33}$). Este precipitado sedimenta lentamente, acarrea las partículas suspendidas hacia abajo con el, y de esta manera elimina casi toda la materia finamente dividida y la mayor parte de las bacterias. Luego el agua se filtra a través un lecho de arena. Después de la filtración, el agua se esparce en el aire en forma de rocío para apresurar la oxidación de las sustancias orgánicas disueltas.

Por lo general, la etapa final de la operación consiste en tratar el agua con algún agente químico para asegurar la destrucción de las bacterias. El ozono es el más efectivo, pero se debe generar en el lugar en donde se usa. Por lo tanto, el cloro, Cl_2, es más conveniente. El cloro se puede transportar en tanques como gas licuado y distribuirse desde éstos a través de un dispositivo de medición, directamente en el depósito de suministro de agua. La cantidad a utilizar depende de la presencia de otras sustancias con las cuales el cloro pudiera reaccionar, y de la concentración de las bacterias y los virus a eliminar. La acción de esterilización del cloro probablemente no se deba a la acción directa del Cl_2 por sí misma, sino por el ácido hipocloroso, el cual se forma cuando el cloro reacciona con agua.

$$Cl_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad [18.15]$$

A nivel mundial, más de mil millones de personas no tienen acceso al agua limpia. De acuerdo con las Naciones Unidas, el 95% de las ciudades del mundo aún descargan aguas negras en suministros de agua. Por lo tanto, no nos debe sorprender que el 80% de todas las enfermedades en los países en desarrollo tengan su origen en las enfermedades transmitidas por beber agua y asociadas con el agua insalubre.

Un prometedor desarrollo es un dispositivo llamado LifeStraw (popote de vida) (Figura 18.20 ▶). Cuando una persona sorbe el agua a través del popote, ésta pasa primero a través de un prefiltro de tela con una malla cuya abertura es de 100 μm seguido por un segundo filtro de tela con una abertura de 15 μm. Estos filtros eliminan los residuos e incluso los cúmulos de bacterias. A continuación el agua llega a un lecho impregnado de yodo, en donde mueren las bacterias, los virus y los parásitos. Por último, el agua pasa a través de carbón activado granulado, el cual elimina el olor a yodo así como los parásitos que no fueron retenidos por el filtro o eliminados por el yodo.

▲ **Figura 18.20 LifeStraw (popote de vida).** Es un popote para beber que purifica el agua al momento de beberla.

Un panorama detallado ABLANDAMIENTO DEL AGUA

El agua que contiene una concentración relativamente alta de Ca^{2+}, Mg^{2+} y otros cationes divalentes se llama **agua dura**. Aunque la presencia de estos iones por lo general no representa un riesgo para la salud, sí puede hacer que el agua sea inadecuada para algunos usos domésticos e industriales. Por ejemplo, estos iones reaccionan con el jabón para formar una nata de jabón indisoluble, que forma las manchas de las tinas de baño. Además, se pueden formar depósitos minerales al calentar el agua que contiene estos iones. Cuando se calienta agua que contiene iones calcio y bicarbonato, se libera parte del dióxido de carbono. Como resultado, la disolución se hace menos ácida y se forma carbonato de calcio insoluble:

$$Ca^{2+}(ac) + 2\,HCO_3^-(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

El $CaCO_3$ sólido cubre la superficie de los sistemas de agua caliente y de las teteras, y por consiguiente reduce su eficiencia de calentamiento. Estos depósitos, llamados *incrustaciones*, pueden ocasionar graves problemas en calderas en donde el agua se calienta bajo presión en tuberías que corren a lo largo de un horno. La formación de incrustaciones reduce la eficiencia de la transferencia de calor y reduce el flujo de agua a través de las tuberías (Figura 18.21▼).

A la eliminación de los iones que forman el agua dura se le llama *ablandamiento de agua*. No todos los suministros de aguas municipales requieren ablandamiento de agua. En aquellas que sí, por lo general el agua se toma de fuentes subterráneas en donde ha tenido contacto permanente con piedra caliza, $CaCO_3$, y otros minerales que contienen Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{2+}. El **proceso de cal-carbonato** se utiliza para operaciones a gran escala de ablandamiento de aguas municipales. El agua se trata con cal, CaO [o cal apagada, $Ca(OH)_2$] y carbonato de sodio, Na_2CO_3. Estas sustancias químicas precipitan al Ca^{2+} como $CaCO_3$ ($K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$) y al Mg^{2+} como $Mg(OH)_2$ ($K_{ps} = 1.6 \times 10^{-12}$):

$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

$$Mg^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

El **intercambio iónico** es un método doméstico típico para el ablandamiento de agua. En este procedimiento el agua dura se pasa a través de un lecho de resina de intercambio iónico: perlas plásticas con grupos aniónicos enlazados de forma covalente como $-COO^-$ o $-SO_3^-$. Estos grupos con carga negativa tienen iones Na^+ unidos para balancear sus cargas. El Ca^{2+} y otros cationes del agua dura son atraídos a los grupos aniónicos y desplazan a los Na^+ de menor carga hacia el agua. De esta manera, se intercambia un tipo de ion por otro. Para mantener el balance de cargas, 2 Na^+ entran al agua por cada Ca^{2+} eliminado. Si representamos la resina con su sitio aniónico como $R\text{-}COO^-$, podemos escribir la ecuación del proceso de la siguiente forma:

$$2\,Na(R\text{-}COO)(s) + Ca^{2+}(ac) \rightleftharpoons Ca(R\text{-}COO)_2(s) + 2\,Na^+(ac)$$

El agua que se ablanda de esta manera contiene una mayor concentración de iones Na^+. Aunque los iones Na^+ no forma precipitados o provoca otros problemas asociados con los cationes del agua dura, las personas preocupadas por su ingesta de sodio, como aquellas que tiene la presión arterial alta (hipertensión), deben evitar beber agua ablandada de esta manera.

Cuando todos los iones Na^+ disponibles se han desplazado de la resina de intercambio iónico, ésta se regenera lavándola con una disolución concentrada de NaCl. En casa, esto se puede hacer cargando las unidades con grandes cantidades de NaCl(s), el cual puede adquirirse en las tiendas de abarrotes. La alta concentración de iones Na^+ fuerza a que el equilibrio se desplace hacia la izquierda en la ecuación anterior, lo que ocasiona que los iones Na^+ se intercambien con los cationes del agua dura, los cuales se envían al drenaje.

◄ **Figura 18.21 Formación de incrustaciones.** Sección de una tubería de agua ha quedado recubierto por dentro con $CaCO_3$ y otras sales insolubles depositadas por el agua dura.

18.7 QUÍMICA VERDE

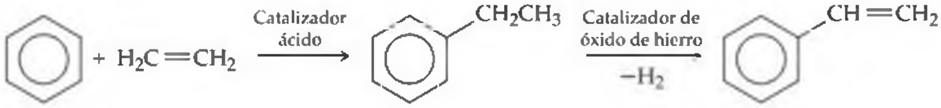
El planeta en el cual vivimos es, a una gran escala, un sistema cerrado, uno que intercambia energía pero no materia con su ambiente. Si la humanidad va a prosperar en el futuro, todos los procesos que se lleven a cabo deberán estar en equilibrio con los procesos naturales de la Tierra y los recursos físicos. Esta meta requiere que no se liberen materiales tóxicos al ambiente, que nuestras necesidades se cubran con recursos renovables y que consumamos la menor cantidad de energía posible. Aunque la industria química no es más que una pequeña parte de la actividad humana, los procesos químicos están involucrados en casi todos los aspectos de la vida moderna. Por lo tanto la química es el centro de los esfuerzos para cumplir estas metas.

La **química verde** es una iniciativa que promueve el diseño y la aplicación de productos y procesos químicos que sean compatibles con la salud humana y que conserven el ambiente. Algunos de los principios más importantes que rigen la química verde son los siguientes:

- Los riesgos potenciales de las sustancias deben ser una consideración importante al diseñar los procesos químicos. Es mejor prevenir la formación de residuos que tratarlos o limpiarlos una vez que han sido creados.

- Los métodos empleados en la síntesis de las sustancias deben generar la menor cantidad de residuos como sea posible.
- Los procesos químicos deben estar diseñados para ser tan eficientes en el uso de la energía como sea posible, evitando temperaturas y presiones elevadas. Así, se debe lograr que los catalizadores faciliten las reacciones bajo condiciones de reacción moderadas.
- Las materias primas para los procesos químicos deben ser renovables siempre que ello sea técnica y económicamente viable.

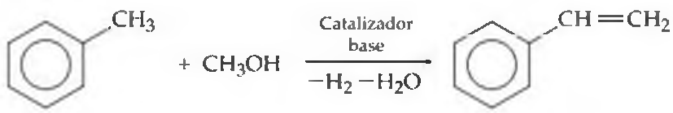
Para ilustrar cómo funciona la química verde en la práctica, considere la fabricación del estireno, un bloque estructural muy importante en la formación de muchos polímeros, incluyendo los empaques de poliestireno expandido para empacar huevo y comida para llevar de los restaurantes. La demanda global de estireno representa más de 25 millones de toneladas métricas por año. Por muchos años el estireno se ha producido mediante un proceso de dos etapas. En la primera etapa, el benceno y el etileno reaccionan en presencia de un catalizador sólido, y forman etilbenceno. En la segunda etapa, el etilbenceno se mezcla con vapor a alta temperatura y se pasa sobre un catalizador de óxido de hierro a 625 °C para generar estireno:



Benceno Etilbenceno Estireno

Este proceso tiene varios inconvenientes. Uno es que tanto el benceno, que se forma a partir del petróleo crudo, como el etileno, el cual se forma a partir del gas natural, son materiales iniciales costosos para un producto que debiera ser de bajo costo. Desde un punto de vista ambiental, la toxicidad elevada del benceno y el alto costo energético general del proceso son factores en contra.

Los investigadores de Exelus Inc. han demostrado un proceso que evita algunos de estos inconvenientes. El proceso de dos etapas es reemplazado por un proceso de una etapa en el cual el tolueno reacciona con metanol a 425 °C mediante un catalizador especial:



Tolueno Estireno

El nuevo proceso ahorra dinero debido a que el tolueno y el metanol son menos costosos que el benceno y el etileno, y las condiciones de la reacción requieren mucho menos entrada de energía. Los beneficios adicionales son que el metanol se puede producir a partir de biomasa, y que el benceno es reemplazado por el tolueno que es menos tóxico. El hidrógeno formado en la reacción se puede reciclar como una fuente de energía. Este ejemplo demuestra cómo encontrar el catalizador adecuado fue la clave para descubrir el nuevo proceso.

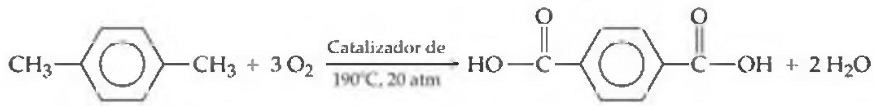
Consideremos otros ejemplos en los cuales la química verde puede funcionar para mejorar la calidad del ambiente.

Disolventes y reactivos

Una de las áreas de mayor preocupación en los procesos químicos es el uso de los compuestos orgánicos volátiles como los disolventes para las reacciones. Por lo general, el disolvente en el cual una reacción se lleva a cabo no se consume en ésta, y existen emisiones de disolvente inevitables en la atmósfera incluso en los procesos controlados con más cuidado. Además, el disolvente podría ser tóxico o podría descomponerse hasta cierto punto durante la reacción, y crear así productos de desecho. El uso de fluidos supercríticos (Sección 11.4; "La química en acción: Extracción mediante fluidos supercríticos") representa una manera de reemplazar los disolventes convencionales con otros reactivos. Recuerde que un fluido supercrítico es un estado inusual de la materia que tiene propiedades tanto de gas como de líquido. (Sección 11.4) El agua y el dióxido de carbono son dos de las opciones más populares de disolventes fluidos supercríticos. Por ejemplo, un proceso industrial

recién desarrollado reemplaza los disolventes de cloroflurocarbono por CO_2 líquido o supercrítico para la producción de politetrafluoroetileno ($[CF_2CF_2]_n$, que se vende como Teflón®). Los disolventes de clorofluorocarbonos tienen efectos dañinos sobre la capa de ozono de la Tierra (Sección 18.3). Aunque el CO_2 es un gas invernadero, no es necesario fabricar más CO_2 para el uso como un disolvente de fluido supercrítico.

Otro ejemplo es la oxidación del *para*-xileno para formar ácido tereftálico, el cual a su vez se utiliza para fabricar plástico de tereftalato de polietileno (PET) y fibra de poliéster (Sección 12.6, Tabla 12.5):



para-xileno Ácido tereftálico

Este proceso comercial requiere presurización y una temperatura relativamente alta. El oxígeno es el agente oxidante, y el ácido acético (CH_3COOH) es el disolvente. Una ruta alternativa utiliza agua supercrítica como el disolvente (Tabla 11.5) y el peróxido de hidrógeno como el oxidante. Este proceso alternativo tiene diversas ventajas potenciales, particularmente la eliminación del ácido acético como disolvente y el uso de un agente oxidante diferente. Sin embargo, el que pueda reemplazar con éxito el proceso comercial existente depende de muchos factores, los cuales requieren un estudio más profundo.

PIÉNSELO UN POCO

Previamente vimos que los niveles de dióxido de carbono crecientes contribuyen con el calentamiento global, lo que parece ser algo malo, pero lo que decimos ahora es que el uso del dióxido de carbono en los procesos industriales es algo bueno para el ambiente. Explique esta aparente contradicción.

Otros procesos

▲ **Figura 18.22 Química verde para su ropa.** Estos aparatos de lavado en seco utilizan CO_2 líquido como disolvente.

Muchos procesos que son importantes en la sociedad moderna utilizan sustancias químicas que no se encuentran en la naturaleza. Examinemos brevemente dos de estos procesos, el lavado en seco y el recubrimiento de las carrocerías automotrices para prevenir la corrosión, y consideremos las alternativas que se están desarrollando para reducir efectos dañinos al ambiente.

Por lo general el lavado en seco de ropa utiliza un disolvente orgánico clorado como el tetracloroetileno ($Cl_2C=CCl_2$), el cual podría causar cáncer en los humanos. El gran uso de éste y otros disolventes relacionados con el lavado en seco, la limpieza de metales y otros procesos industriales han contaminado el agua subterránea en algunas áreas. En la actualidad se están comercializando con éxito métodos alternativos de lavado en seco que utilizan CO_2 líquido, en conjunto con agentes limpiadores especiales (Figura 18.22 ◀).

Las carrocerías metálicas de los automóviles son recubiertas por completo durante su fabricación para evitar la corrosión. Una de las etapas clave es la electrodeposición de una capa de iones metálicos que crea una interfase entre la carrocería del vehículo y el recubrimiento polimérico que sirve como capa base para la pintura. En el pasado, el plomo era el metal de elección como componente de la mezcla de electrodeposición. Sin embargo, debido a que el plomo es altamente tóxico, su uso en otros recubrimientos y pinturas se eliminó casi por completo y se desarrolló hidróxido de itrio no tóxico, una alternativa al plomo para el recubrimiento automotriz (Figura 18.23 ▶). Cuando este recubrimiento se calienta posteriormente, el hidróxido se convierte en óxido, lo que produce un recubrimiento insoluble semejante a la cerámica. ∞ (Sección 12.4)

Los retos de la purificación del agua

El acceso al agua limpia es de vital importancia para lograr una sociedad próspera y estable. En la sección anterior vimos que la desinfección del agua es una etapa importante en el tratamiento del agua para el consumo humano. La desinfección del

agua es una de las grandes innovaciones en salud pública en la historia de la humanidad. Han disminuido muchísimo las incidencias de enfermedades bacteriales por beber agua como el cólera y la tifo. Pero este gran beneficio tiene un precio.

En 1974 los científicos tanto de Europa como de Estados Unidos descubrieron que la cloración del agua produce un grupo de productos secundarios que no habían sido detectados con anterioridad. Estos productos secundarios se llaman *trihalometanos* (THMs) porque todos tienen un solo átomo de carbono y tres átomos de halógenos: $CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHClBr_2$ y $CHBr_3$. Éstas y muchas otras sustancias orgánicas que contienen cloro y bromo se producen mediante la reacción de cloro acuoso con materiales orgánicos presentes en casi todas las aguas naturales, así como en las sustancias que son productos secundarios de la actividad humana. Recuerde que el cloro se disuelve en agua para formar HClO, el cual es el agente oxidante activo. (Sección 7.8)

▲ **Figura 18.23 Química verde para su automóvil.** La carrocería de un automóvil recibe un recubrimiento de protección contra la corrosión que contiene itrio en lugar de plomo.

$$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HClO(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac) \quad [18.16]$$

A su vez el HClO reacciona con sustancias orgánicas para formar los THMs. El bromo entra a través de la reacción de HClO con el ion bromuro disuelto:

$$HOCl(ac) + Br^-(ac) \longrightarrow HBrO(ac) + Cl^-(ac) \quad [18.17]$$

El HBrO(*ac*) halógena a las sustancias orgánicas de forma análoga al HClO(*ac*).

Se sospecha que algunos THMs y otras sustancias orgánicas halogenadas son cancerígenas; otras interfieren con el sistema endocrino del cuerpo. Como resultado, la Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) han establecido límites de concentración de 80 μg/L (80 ppb) para la cantidad total de dichas sustancias en el agua potable. El objetivo es reducir los niveles de THMs y las sustancias relacionadas en los suministros de agua potable y preservar la eficacia antibacteriana del tratamiento del agua. En algunos casos la simple disminución de la concentración de cloro podría proporcionar la desinfección adecuada y reducir las concentraciones de los THMs formados. Los agentes oxidantes alternativos, como el ozono (O_3) o el dióxido de cloro (ClO_2) producen menos sustancias halogenadas, pero tienen sus propias desventajas. Por ejemplo, cada uno es capaz de oxidar el bromo acuoso, como se muestra a continuación con el ozono:

$$O_3(ac) + Br^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow HBrO(ac) + O_2(ac) + OH^-(ac) \quad [18.18]$$

$$HBrO(ac) + 2\,O_3(ac) \longrightarrow BrO_3^-(ac) + 2\,O_2(ac) + H^+(ac) \quad [18.19]$$

Como vimos, el HBrO(*ac*) es capaz de reaccionar con sustancias orgánicas disueltas para formar compuestos orgánicos halogenados. Más aún, el ion bromato ha mostrado que provoca cáncer en pruebas con animales.

Al parecer no existen alternativas completamente satisfactorias para sustituir la cloración o el uso de ozono. Sin embargo, los riesgos de cáncer por THMs y sustancias relacionadas en el agua municipal son muy bajos comparados con los riesgos del cólera, la tifo y enfermedades gastrointestinales provocadas por agua no tratada. Cuando el suministro de agua es más limpia desde el principio; se necesita menos desinfectante; de esta manera, se reduce el peligro de contaminación a través de la desinfección. Una vez que se forman los THMs, su concentración en el suministro de agua se puede reducir mediante la aereación debido a que los THMs son más volátiles en el agua. De manera alternativa, se puede eliminar mediante la adsorción sobre el carbón activado u otros adsorbentes.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

(a) Los ácidos que provienen de la lluvia ácida o de otras fuentes no representan riesgo para los lagos en áreas en donde la roca es de piedra caliza (carbonato de calcio), la cual puede neutralizar el exceso de ácido. Sin embargo, en donde la roca es granito, no ocurre dicha neutralización. ¿Cómo neutraliza la piedra caliza el ácido? (b) El agua ácida se puede tratar con sustancias básicas para aumentar el pH, aunque por lo general dicho procedimiento es sólo un remedio temporal. Calcule la masa mínima de la cal, CaO, necesaria para ajustar el pH de un lago pequeño ($V = 4 \times 10^9$ L) de 5.0 a 6.5. ¿Por qué podría necesitarse más cal?

SOLUCIÓN

Análisis: Es necesario recordar lo que es una reacción de neutralización, y calcular la cantidad de sustancia necesaria para que tenga cierto cambio en el pH.

Estrategia: Para (a), es necesario pensar en la manera en que el ácido pudiera reaccionar con el carbonato de calcio, lo cual evidentemente no sucede con el ácido y el granito. Para (b), es necesario pensar en la reacción que ocurriría entre el ácido y el CaO y realizar los cálculos estequiométricos. A partir del cambio de pH propuesto, es posible calcular el cambio en la concentración de protón necesaria y posteriormente deducir cuánto CaO será necesario para llevar a cabo la reacción.

Resolución:

(a) El ion carbonato el cual es un anión de un ácido débil, es una base. (Seccións 16.2 y 16.7) Así, el ion carbonato, CO_3^{2-}, reacciona con $H^+(ac)$. Si la concentración de $H^+(ac)$ es pequeña, el producto principal es el ion bicarbonato, HCO_3^-. Sin embargo, si la concentración de $H^+(ac)$ es más alta, se forma H_2CO_3 y se descompone en CO_2 y H_2O. (Sección 4.3)

(b) Las concentraciones inicial y final de $H^+(ac)$ en el lago se pueden obtener a partir de sus valores de pH:

$$[H^+]_{inicial} = 10^{-5.0} = 1 \times 10^{-5}\ M \quad \text{y} \quad [H^+]_{final} = 10^{-6.5} = 3 \times 10^{-7}\ M$$

Utilizando el volumen del lago, es posible calcular el número de moles de $H^+(ac)$ en ambos valores de pH:

$$(1 \times 10^{-5}\ \text{mol/L})(4.0 \times 10^9\ \text{L}) = 4 \times 10^4\ \text{mol}$$

$$(3 \times 10^{-7}\text{mol/L})(4.0 \times 10^9\ \text{L}) = 1 \times 10^3\ \text{mol}$$

Por lo tanto, el cambio en la cantidad de $H^+(ac)$ es 4×10^4 mol $- 1 \times 10^3$ mol $\times 4 \times 10^4$ mol.

Asumamos que todo el ácido en el lago está completamente ionizado, de manera que solamente es necesario neutralizar el $H^+(ac)$ libre medido por el pH. Será necesario neutralizar al menos esa cantidad de ácido, aunque podría haber mucho más ácido en el lago.

El ion óxido de CaO es muy básico. (Sección 16.5) En la reacción de neutralización 1 mol de O^{2-} reacciona con 2 moles de H^+ para formar H_2O. De esta manera, 4×10^4 mol de H^+ requieren del siguiente número de gramos de CaO:

$$(4 \times 10^4\ \text{mol H}^+)\left(\frac{1\ \text{mol CaO}}{2\ \text{mol H}^+}\right)\left(\frac{56.1\ \text{g CaO}}{1\ \text{mol CaO}}\right) = 1 \times 10^6\ \text{g CaO}$$

Esta cantidad es un poco mayor a una tonelada de CaO. Lo anterior no sería muy costoso debido a que el CaO es una base muy barata que se vende a menos de 100 dólares por tonelada si se adquiere en grandes cantidades. Sin embargo, la cantidad de CaO calculada arriba, es la mínima necesaria debido a que es muy probable que existan ácidos débiles en el agua que también sea necesario neutralizar. Este proceso con cal se ha utilizado para ajustar el pH de algunos lagos pequeños para que el pH se encuentre en el intervalo necesario para la vida de los peces. El lago de nuestro ejemplo tiene alrededor de media milla de largo, más o menos la misma anchura y tiene una profundidad promedio de 20 ft.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Secciones 18.1 y 18.2 En estas secciones estudiamos las propiedades físicas y químicas de la atmósfera terrestre. Las complejas variaciones de temperatura en la atmósfera dan origen a cuatro regiones, cada una con propiedades características. La más baja de estas regiones, la **troposfera**, se extiende desde la superficie terrestre hasta una altitud de aproximadamente 12 km. Arriba de la troposfera, en orden de altitud creciente, se encuentra la estratosfera, la mesosfera y la termosfera. En los límites superiores de la atmósfera, sólo las especies químicas más sencillas son capaces de sobrevivir al bombardeo de las partículas altamente energéticas y de la radiación solar. El peso molecular promedio de

la atmósfera a grandes alturas es menor que en la superficie terrestre debido a que los átomos y las moléculas más ligeras se difunden hacia arriba y también debido a la **fotodisociación**, la cual rompe los enlaces de las moléculas debido a la absorción de la luz. La absorción de la radiación origina también la formación de iones mediante la **fotoionización**.

Sección 18.3 El ozono se produce en la atmósfera superior a partir de la reacción del oxígeno atómico con O_2. El ozono se descompone por sí mismo por la absorción de un fotón o por la reacción con una especie activa como el Cl. Los **clorofluorocarbonos** pueden experimentar fotodisociación en la estratosfera, introduciendo cloro atómico, el cual es capaz de destruir el ozono de manera catalítica. Una reducción marcada en el nivel de ozono en la atmósfera superior tendría serias consecuencias adversas, debido a que la capa de ozono filtra ciertas longitudes de onda de la luz ultravioleta que no elimina ningún otro componente atmosférico.

Sección 18.4 En la troposfera la química de los componentes traza de la atmósfera es muy importante. Muchos de estos componentes menores son contaminantes. El dióxido de azufre es uno de los ejemplos más nocivos y persistentes. Se oxida en el aire para formar trióxido de azufre, el cual, al disolverse en agua, forma ácido sulfúrico. Los óxidos de azufre contribuyen de manera importante a la **lluvia ácida**. Un método para prevenir la liberación de SO_2 de las actividades industriales es la reacción de SO_2 con CaO para formar sulfito de calcio ($CaSO_3$).

El monóxido de carbono (CO) se encuentra en altas concentraciones en los escapes de los motores de los automóviles y en el humo de los cigarrillos. El CO es un riesgo para la salud debido a que puede formar un enlace fuerte con la **hemoglobina** y de esta manera reducir la capacidad de la sangre para transferir el oxígeno desde los pulmones.

El **esmog fotoquímico** es una mezcla compleja de componentes en la cual tanto los óxidos de nitrógeno como el ozono desempeñan una función importante. Los componentes del esmog se generan principalmente por los motores de los automóviles, y el control del esmog consiste en gran medida de controlar las emisiones que éstos generan.

El dióxido de carbono y el vapor de agua son los principales componentes de la atmósfera que absorben en gran medida la radiación infrarroja. Por lo tanto el CO_2 y H_2O son críticos para el mantenimiento de la temperatura de la Tierra. Así, las concentraciones de CO_2 y de otros gases llamados invernadero en la atmósfera son importantes para determinar el clima mundial. Debido a la gran combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera aumenta de manera constante.

Sección 18.5 El agua de mar contiene aproximadamente 3.5% en masa de sales disueltas y se describe como una **salinidad** de 35. La densidad y la salinidad del agua de mar varían con la profundidad. Dado que la mayor parte del agua del mundo se encuentra en los océanos, en algún momento los humanos se dirigirán al mar en busca de agua dulce. La **desalinización** es la eliminación de las sales disueltas en el agua de mar o del agua salobre para hacerla apropiada para el consumo humano. La desalinización se puede llevar a cabo mediante la destilación o mediante **ósmosis inversa**.

Sección 18.6 El agua dulce contiene muchas sustancias disueltas, incluyendo el oxígeno disuelto, el cual es necesario para los peces y otras especies de vida marina. Se dice que las sustancias que son descompuestas por las bacterias son **biodegradables**. Debido a que la oxidación de las sustancias biodegradables por las bacterias aeróbicas consume oxígeno disuelto, a estas sustancias se les llama residuos que demandan oxígeno. La presencia de una cantidad excesiva de desechos que demandan oxígeno en el agua puede agotar el oxígeno disuelto a un grado tal que los peces mueren y se producen olores desagradables. Los nutrientes de las plantas pueden contribuir al problema al estimular el crecimiento de plantas que al morir se convierten en desechos que demandan oxígeno.

El agua disponible de los recursos de agua dulce podría requerir tratamiento antes de que se pueda utilizar de manera doméstica. Por lo general, las diversas etapas que se incluyen en el tratamiento de aguas municipales incluyen la filtración gruesa, la sedimentación, la filtración en arena, aereación, la esterilización y en ocasiones el ablandamiento de agua. El ablandamiento del agua es necesario cuando el agua contiene iones como Mg^{2+} y Ca^{2+}, los cuales reaccionan con el jabón para formar nata de jabón. Al agua que contiene tales iones se le llama **agua dura**. En ocasiones se utiliza el **proceso de cal-carbonato**, el cual involucra la adición de CaO y de Na_2CO_3 al agua dura para el ablandamiento a gran escala de las aguas municipales. Por lo general en las viviendas individuales se emplea el **intercambio iónico**, un proceso mediante el cual los iones del agua dura se intercambian por iones Na^+.

Sección 18.7 La iniciativa de la **química verde** promueve el diseño y la aplicación de productos y procesos químicos que sean compatibles con la salud humana y que conserven el ambiente. Entre los campos en donde los principios de la química verde puede trabajar para mejorar la calidad del ambiente se encuentran las opciones de solventes y reactivos para las reacciones químicas, el desarrollo de procesos alternativos, y la mejora de los sistemas y las prácticas existentes.

HABILIDADES CLAVE

- Describir las regiones de la atmósfera terrestre en términos de la forma en que la temperatura varía con la altitud.
- Describir la composición de la atmósfera en términos de los componentes principales en el aire seco al nivel del mar.
- Calcular las concentraciones de los gases en parte por millón (ppm).
- Describir los procesos de la fotodisociación y de la fotoionización y su función en la atmósfera superior.
- Utilizar las energías de enlace y las energías de ionización para calcular la frecuencia mínima o la longitud de onda máxima necesaria para causar la fotodisociación o fotoionización.
- Explicar la función del ozono en la atmósfera superior.
- Explicar la manera en que los clorofluorocarbonos (CFCs) están involucrados en el adelgazamiento de la capa de ozono.

- Describir el origen y comportamiento de los óxidos de azufre, el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno como contaminantes del aire, incluyendo la generación de la lluvia ácida y el esmog fotoquímico.
- Describir la forma en que el agua y el dióxido de carbono en la atmósfera afectan la temperatura atmosférica mediante el efecto invernadero.
- Explicar el significado de la salinidad del agua y describir el proceso de la ósmosis inversa como medio para la desalinización.
- Definir los cationes, los aniones y los gases principales que están presentes en las aguas naturales y describir la relación entre el oxígeno disuelto y la calidad del agua.
- Definir las etapas principales que intervienen en el tratamiento de agua para uso doméstico.
- Describir los objetivos principales de la química verde.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

18.1 A temperatura ambiente (298 K) y 1 atm de presión, un mol de un gas ideal ocupa 22.4 L. (Sección 10.4) **(a)** Revisando la figura 18.1, ¿podría predecir si 1 mol de un gas ideal en medio de la estratosfera ocuparía un volumen mayor o menor a 22.4 L? **(b)** Revisando la figura 18.1(a), vemos que la temperatura es menor a 85 km de altitud que a 50 km. ¿Esto significa que un mol de gas ideal ocuparía menos volumen a 85 km que a 50 km? Explique su respuesta. [Sección 18.1]

18.2 Las moléculas en la atmósfera superior tienden a contener enlaces dobles o triples en lugar de enlaces sencillos. Sugiera una explicación. [Sección 18.2]

18.3 ¿Por qué la concentración de ozono en la atmósfera varía como una función de la altitud (vea la figura 18.4)? [Sección 18.3]

18.4 Usted trabaja con un artista a quien se le ha encargado hacer una escultura para una gran ciudad en el este de Estados Unidos. El artista se pregunta qué material debe utilizar para hacer su escultura, debido a que ha escuchado que la lluvia ácida en el este de Estados Unidos podría destruirla con el paso del tiempo. Usted toma muestras de granito, mármol, bronce y otros materiales, y los deja a la intemperie por un largo tiempo en la gran ciudad. Periódicamente revisa su apariencia y mide la masa de las muestras. **(a)** ¿Qué observaciones le ayudarían a concluir que uno, o más, de los materiales se adapta bien para hacer la escultura? **(b)** ¿Qué proceso químico (o procesos) es (son) los más probables responsables de cualquier cambio observado en los materiales? [Sección 18.4]

18.5 ¿Cómo interactúa el dióxido de carbono con el océano mundial? [Sección 18.5]

18.6 La siguiente figura representa una columna de intercambio iónico, en donde se adiciona agua que contiene iones "duros" como el Ca^{2+} en la parte superior de la columna, y de la parte inferior sale agua que contiene iones "blandos" como el Na^+. Explique qué sucede en la columna. [Sección 18.6]

18.7 Describa los objetivos principales de la química verde. [Sección 18.7]

18.8 Un misterio en la ciencia ambiental es el desequilibrio en el "presupuesto del dióxido de carbono". Si se consideran solamente las actividades humanas, los científicos han estimado que se adicionan 1.6 miles de millones de toneladas métricas de CO_2 a la atmósfera cada año debido a la deforestación (las plantas utilizan CO_2, y algunas plantas liberan más CO_2 en la atmósfera). Otros 5.5 miles de millones de toneladas por año llegan a la atmósfera debido a la quema de combustibles fósiles. Además se estima que (de nuevo, considerando sólo las actividades humanas) la atmósfera en realidad toma aproximadamente 3.3 miles de millones de toneladas de CO_2 por año, mientras que los océanos toman hasta 2 mil millones de toneladas por año, con lo que existen cerca de 1.8 miles de millones de toneladas de CO_2 por año que no se registran. Se asume que el CO_2 "faltante" lo absorbe la "tierra". ¿Qué cree que sea lo que sucede?

EJERCICIOS

La atmósfera terrestre

18.9 **(a)** ¿Cuál es el criterio principal para la división de la atmósfera en regiones diferentes? **(b)** Mencione las regiones de la atmósfera, indicando el intervalo de altitud para cada una.

18.10 **(a)** ¿Cómo se determinan los límites entre las regiones de la atmósfera? **(b)** Explique por qué la estratosfera, que tiene un espesor de más de 20 millas, tiene una masa total más pequeña que la troposfera, que tiene un espesor menor de 10 millas.

18.11 La contaminación del aire en el área metropolitana de la ciudad de México está entre las peores en el mundo. La concentración de ozono en la ciudad de México ha llegado a 441 ppb (0.441 ppm). Esta ciudad se encuentra a una altitud de 7400 pies, lo que significa que su presión atmosférica es de solamente 0.67 atm. Calcule la presión parcial del ozono a 441 ppb si la presión atmosférica es de 0.67 atm.

18.12 A partir de los datos de la tabla 18.1, calcule la presión parcial del dióxido de carbono y del argón cuando la presión atmosférica total es de 96.5 kPa.

18.13 La concentración promedio del monóxido de carbono en el aire en la ciudad de Ohio en el 2006 fue de 3.5 ppm. Calcule el número de moléculas de CO en 1.0 L de este aire a una presión parcial de 755 torr y una temperatura de 18 °C.

18.14 **(a)** A partir de los datos de la tabla 18.1, ¿cuál es la concentración del neón en la atmósfera en ppm? **(b)** ¿Cuál es la concentración de neón en la atmósfera en moléculas por L, asumiendo una presión atmosférica de 733 torr y una temperatura de 292 K?

La atmósfera superior: ozono

18.15 La energía de disociación del enlace carbono-bromo es normalmente de de alrededor de 210 kJ/mol. ¿Cuál es la longitud de onda máxima de los fotones que puede provocar la disociación del enlace C—Br?

18.16 En el CF_3Cl la energía de disociación del enlace C—Cl es de 339 kJ/mol. En el CCl_4 la energía de disociación del enlace es de 293 kJ/mol. ¿Cuál es el intervalo de longitudes de onda de los fotones que pueden provocar la ruptura del enlace C—Cl en una molécula, pero no en la otra?

18.17 **(a)** Distinga entre *fotodisociación* y *fotoionización*. **(b)** Utilice los requerimientos de energía de estos dos procesos para explicar por qué la fotodisociación del oxígeno es más importante que la fotoionización del oxígeno a altitudes menores a los 90 km.

18.18 ¿Por qué la fotodisociación de N_2 en la atmósfera es relativamente de poca importancia comparada con la fotodisociación del O_2?

18.19 ¿Qué es un hidrofluorocarbono?, ¿por qué estos compuestos son potencialmente menos dañinos para la capa de ozono en comparación con los CFCs?

18.20 Represente la estructura de Lewis para el clorofluorocarbono CFC-11, $CFCl_3$. ¿Cuáles son las características químicas de esta sustancia que le permiten reducir de manera eficaz el ozono estratosférico?

18.21 **(a)** ¿Por qué el flúor presente en los clorofluorocarbonos no es un contribuyente importante en el adelgazamiento de la capa de ozono? **(b)** ¿Cuáles son las formas químicas en las cuales existe el cloro en la estratosfera luego de la ruptura del enlace carbono-cloro?

18.22 ¿Se espera que la sustancia $CFBr_3$ sea efectiva en el adelgazamiento de la capa de ozono, asumiendo que está presente en la estratosfera? Explique su respuesta.

Química de la troposfera

18.23 Para cada uno de los siguientes gases, haga una lista de las fuentes naturales conocidas o posibles: **(a)** CH_4, **(b)** SO_2, **(c)** NO, **(d)** CO.

18.24 ¿Por qué el agua de lluvia es ácida de manera natural, incluso en la ausencia de gases contaminantes como el SO_2?

18.25 **(a)** Escriba la ecuación química que describe el ataque de la lluvia ácida sobre la piedra caliza, $CaCO_3$. **(b)** Si se trata una escultura de piedra caliza para formar una capa superficial de sulfato de calcio, ¿ayudará esto a disminuir los efectos de la lluvia ácida? Explique su respuesta.

18.26 La primera etapa en la corrosión del hierro durante la exposición al aire es la oxidación del Fe^{2+}. **(a)** Escriba una ecuación química balanceada para mostrar la reacción del hierro con oxígeno y protones de la lluvia ácida. **(b)** ¿Se espera que ocurra el mismo tipo de reacción con una superficie de plata? Explique su respuesta.

18.27 Los combustibles de automóviles basados en alcohol originan la formación de formaldehído (CH_2O) en los gases de escape. El formaldehído experimenta fotodisociación, la cual contribuye a la aparición de esmog fotoquímico:

$$CH_2O + h\nu \longrightarrow CHO + H$$

La longitud de onda de luz máxima que puede originar esta reacción es de 335 nm. **(a)** ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra la luz de esta longitud de onda? **(b)** ¿Cuál es la fuerza de un enlace máxima en kJ/mol, con la que se puede romper un enlace, mediante la absorción de un fotón de luz a 335 nm? **(c)** Compare su respuesta del inciso (b) con el valor apropiado de la tabla 8.4. ¿Qué puede concluir respecto a la energía del enlace C—H en el formaldehído? **(d)** Escriba la reacción para la fotodisociación del formaldehído, y muestre las estructuras de puntos de Lewis.

18.28 Una reacción importante en la formación de esmog fotoquímico es la fotodisociación de NO_2:

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g)$$

La longitud de onda máxima de luz que puede provocar esta reacción es de 420 nm. **(a)** ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta luz con esta longitud de onda? **(b)** ¿Cuál es la fuerza máxima de un enlace, en kJ/mol, que se puede romper mediante la absorción de un fotón de luz a 420 nm? **(c)** Escriba la reacción de fotodisociación, y muestre las estructuras de puntos de Lewis.

18.29 Explique por qué el incremento de las concentraciones de CO_2 en la atmósfera afectan la cantidad de energía que libera la Tierra pero no afectan la cantidad de energía que entra del Sol.

18.30 **(a)** ¿Con respecto a la absorción de energía radiante, ¿qué distingue a un gas invernadero de un gas que no lo es? **(b)** El CH_4 es un gas invernadero, pero Ar no lo es. ¿Cómo la estructura molecular del CH_4 podría explicar por qué es un gas invernadero?

El océano mundial

18.31 ¿Cuál es la molaridad del Na^+ en una disolución de NaCl cuya salinidad es igual a 5.6 si la disolución tiene una densidad de 1.03 g/mL?

18.32 El fósforo está presente en el agua de mar con una magnitud de 0.07 ppm en masa. Si el fósforo está presente como fosfato, PO_4^{3-}, calcule la concentración molar que corresponde al fósforo en el agua de mar.

18.33 Una primera etapa de recuperación de magnesio del agua de mar es la precipitación de $Mg(OH)_2$ con CaO:

$$Mg^{2+}(ac) + CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(ac)$$

¿Qué cantidad de masa de CaO, en gramos, se necesita para precipitar 1000 lb de $Mg(OH)_2$?

18.34 El oro se encuentra en el agua de mar en niveles muy bajos, aproximadamente 0.05 ppb en masa. Asumiendo que el oro tiene un precio aproximado de 800 dólares por onza troy, ¿cuántos litros de agua de mar tendría que procesar para obtener 1,000,000 de dólares en oro? Asumiendo que la densidad del agua de mar es de 1.03 g/mL, y que el proceso de recuperación del oro tiene una eficiencia del 50%?

18.35 Suponga que se desea utilizar la ósmosis inversa para reducir el contenido de sal de agua salobre que contiene una concentración total de sales de 0.22 *M* a un valor de 0.01 *M*, con el fin de aprovecharla para el consumo humano. ¿Cuál es la presión mínima necesaria para aplicarla en los permeadores (Figura 18.16) para lograr este objetivo, asumiendo que la operación ocurre a 298 K? (*Sugerencia*: consulte la sección 13.5).

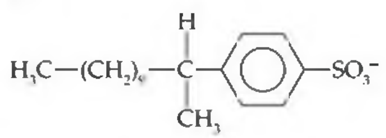
18.36 Asuma que un aparato portátil de ósmosis inversa como el que aparece en la figura 18.17 funciona con agua de mar, cuyas concentraciones de iones componentes aparecen en la tabla 18.6, y que el agua desalinizada que sale tiene una molaridad efectiva de aproximadamente 0.02 *M*. ¿Cuál es la presión mínima que se debe aplicar al bombear manualmente a 297 K para provocar que ocurra una ósmosis inversa? (*Sugerencia*: consulte la sección 13.5).

Agua dulce

18.37 Escriba los productos comunes que se forman cuando un material orgánico que contiene los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno se descompone **(a)** bajo condiciones aeróbicas, **(b)** bajo condiciones anaeróbicas.

18.38 **(a)** Explique por qué la concentración del oxígeno disuelto en agua dulce es un indicador importante de la calidad del agua. **(b)** ¿Cómo se ve afectada la solubilidad del oxígeno en el agua al aumentar la temperatura?

18.39 El anión orgánico



se encuentra en la mayoría de los detergentes. Asuma que el anión experimenta una descomposición aeróbica de la siguiente forma:

$$2\,C_{18}H_{29}SO_3^-(ac) + 51\,O_2(ac) \longrightarrow 36\,CO_2(ac) + 28\,H_2O(l) + 2\,H^+(ac) + 2\,SO_4^{2-}(ac)$$

¿Cuál es la masa total de O_2 necesaria para biodegradar 1.0 g de esta sustancia?

18.40 La masa diaria promedio de O_2 que se toma de las descargas de drenaje en Estados Unidos es de 59 g por persona. ¿Cuántos litros de agua a 9 ppm de O_2 quedan agotados totalmente de oxígeno en un día para una población total de 120,000 personas?

18.41 Escriba una ecuación química balanceada para describir la forma en que se eliminan los iones de magnesio en el tratamiento del agua mediante la adición de cal apagada, $Ca(OH)_2$.

18.42 **(a)** ¿Cuál de las siguientes especies iónicas podrían ser las responsables de la dureza en un suministro de agua: Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Na^+? **(b)** ¿Cuáles son las propiedades de un ion que determinan si éste contribuye a la dureza del agua?

18.43 ¿Cuántos moles de $Ca(OH)_2$ y de Na_2CO_3 se deben agregar para ablandar 1200 L de agua en la cual $[Ca^{2+}] = 5.0 \times 10^{-4}$ *M* y $[HCO_3^-] = 7.0 \times 10^{-4}$ *M*?

18.44 La concentración de Ca^{2+} en un suministro de agua particular es de 5.7×10^{-3} *M*. La concentración del ion bicarbonato, HCO_3^-, en la misma agua es igual a 1.7×10^{-3} *M*. ¿Cuáles son las masas de $Ca(OH)_2$ y Na_2CO_3 que se deben agregar a 5.0×10^7 L de esta agua para reducir el nivel de Ca^{2+} a 20% de su nivel original?

18.45 Con frecuencia el sulfato ferroso ($FeSO_4$) se utiliza como coagulante en la purificación del agua. La sal de hierro(II) se disuelve en el agua para purificarla, y luego oxidarla al estado de hierro(III) mediante oxígeno disuelto, al tiempo que se forma $Fe(OH)_3$ gelatinoso, asumiendo que el pH se encuentra aproximadamente sobre 6. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} mediante oxígeno disuelto, y para la formación de $Fe(OH)_3(s)$ mediante la reacción de $Fe^{3+}(ac)$ con $HCO_3^-(ac)$.

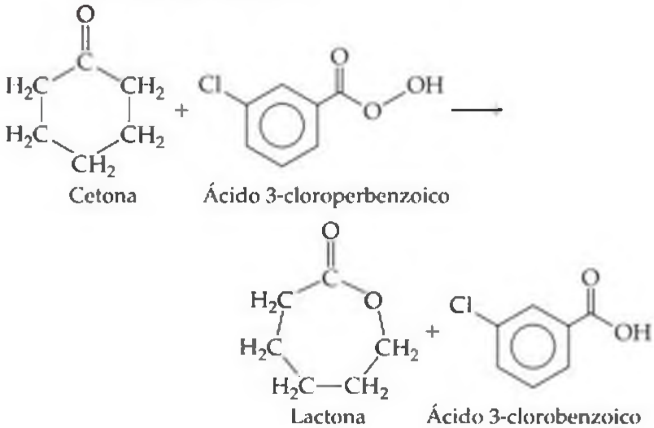
18.46 ¿Qué propiedades hacen a una sustancia un buen coagulante para la purificación del agua?

Química verde

18.47 Uno de los principios de la química verde establece que es mejor utilizar menos etapas como sea posible en la elaboración de nuevas sustancias químicas. ¿Cómo se relaciona este principio con la eficiencia de energía?

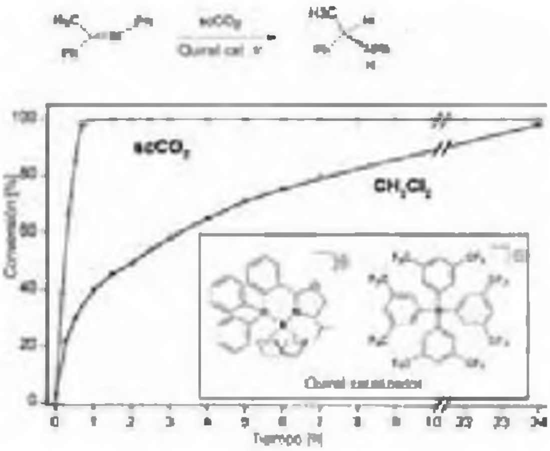
18.48 Explique de qué forma un catalizador puede realizar procesos con energía más eficiente.

18.49 La reacción de Baeyer-Villiger es una clásica reacción orgánica de oxidación para convertir cetonas en lactonas, como en la siguiente reacción:



La reacción se utiliza en la fabricación de plásticos y productos farmacéuticos. Sin embargo, el reactivo ácido 3-cloroperbenzoico es de alguna manera sensible a los choques, y propenso a hacer explosión. Además, el ácido 3-clorobenzoico es un producto de desecho. Un proceso alternativo desarrollado utiliza peróxido de hidrógeno y un catalizador que consta de estaño depositado dentro de un soporte sólido. El catalizador se recupera con facilidad de la mezcla de la reacción. **(a)** ¿Cuál esperaría que fuera el otro producto de oxidación de la cetona a la lactona por el peróxido de hidrógeno? **(b)** ¿Cuáles son los principios de la química verde a los se puede hacer referencia mediante el uso del proceso propuesto?

18.50 La reacción que aparece a continuación se realizó con un catalizador de iridio, tanto en un CO_2 ($scCO_2$) supercrítico como en el disolvente clorado CH_2Cl_2. Los datos cinéticos para la reacción en ambos disolventes están dibujados en la gráfica. ¿Por qué es éste un buen ejemplo de una reacción de química verde?



EJERCICIOS ADICIONALES

18.51 Uno de sus amigos observó cada uno de los siguientes términos en los artículos de un periódico y le gustaría tener una explicación al respecto: **(a)** lluvia ácida, **(b)** gas invernadero, **(c)** esmog fotoquímico, (d) adelgazamiento de la capa de ozono. Escriba una explicación breve de cada término, e identifique una o dos de las sustancias químicas asociadas con cada uno.

18.52 Suponga que en otro planeta la atmósfera consta de 17% de Kr, 38% de CH_4, 45% de O_2. ¿Cuál es la masa molar promedio en la superficie? ¿Cuál es la masa molar promedio a una altitud a la cual todo el O_2 se fotodisocia?

18.53 Si una molécula promedio de O_3 "vive" sólo entre 100 y 200 segundos en la estratosfera antes de disociarse, ¿de qué manera el O_3 puede ofrecer alguna protección contra la radiación ultravioleta?

18.54 Muestre de qué manera las ecuaciones 18.7 y 18.9 se pueden adicionar para formar la ecuación 18.10 (podría ser necesario multiplicar una de las reacciones por un factor para adicionarlas correctamente).

18.55 ¿Qué propiedades de los CFCs los hacen ideales para distintas aplicaciones comerciales pero los hacen también un problema de largo plazo para la estratosfera?

18.56 Los *halones* son fluorocarbonos que contienen bromo, como el $CBrF_3$. Se emplean mucho como agentes espumosos para combatir el fuego. Como los CFCs, los halones no son nada reactivos y finalmente se pueden dispersar en la estratosfera. **(a)** De acuerdo con los datos de la tabla 8.4, ¿se espera que ocurra la fotodisociación de los átomos de Br en la estratosfera? **(b)** Proponga un mecanismo por medio del cual la presencia de los halones en la estratosfera pudiera conducir a la disminución del ozono en la estratosfera.

18.57 Se estima que el tiempo de vida de los HFCs en la estratosfera es de entre 2 y 7 años. Si los HFCs tienen vidas tan largas, ¿por qué se utilizan para reemplazar a los CFCs?

[18.58] El *radical hidróxilo*, OH, se forma a bajas altitudes mediante la reacción de átomos de oxígeno excitado con agua.

$$O^*(g) + H_2O(g) \longrightarrow 2\,OH(g)$$

(a) Escriba la estructura de Lewis para el radical hidroxilo. (*Sugerencia*: tiene un electrón impar).
Una vez producido, el radical hidroxilo es muy reactivo. Explique por qué cada una de las siguientes series de reacciones afecta la contaminación de la troposfera.

(b) $OH + NO_2 \longrightarrow HNO_3$

(c) $OH + CO + O_2 \longrightarrow CO_2 + OOH$
$OOH + NO \longrightarrow OH + NO_2$

(d) $OH + CH_4 \longrightarrow H_2O + CH_3$
$CH_3 + O_2 \longrightarrow OOCH_3$
$OOCH_3 + NO \longrightarrow OCH_3 + NO_2$

18.59 Explique, mediante el uso del principio de Le Châtelier, por qué la constante de equilibrio para la formación de NO a partir de N_2 y O_2 aumenta al aumentar la temperatura, mientras que la constante de equilibrio para la formación de NO_2 a partir de NO y O_2 disminuye al aumentar la temperatura.

18.60 La afinidad del monóxido de carbono con la hemoglobina es de aproximadamente 210 veces la del O_2. Asuma que una persona inhala aire que contiene 125 ppm de CO. Si toda la hemoglobina que sale de los pulmones transporta ya sea oxígeno o CO, calcule la fracción en la forma de carboxihemoglobina.

18.61 El gas natural consta primordialmente de metano, $CH_4(g)$. **(a)** Escriba la ecuación química balanceada para la combustión completa del metano para producir $CO_2(g)$ como único producto que contiene carbono. **(b)** Escriba un ecuación química balanceada para la combustión incompleta del metano para producir $CO(g)$ como único producto que contiene carbono. **(c)** A 25 °C y 1.0 atm de presión, ¿cuál es la cantidad mínima de aire seco necesaria para la combustión completa de 1.0 L de $CH_4(g)$ a $CO_2(g)$?

18.62 Una de las posibles consecuencias del calentamiento global es el aumento de la temperatura del agua en los océanos. Los océanos sirven como para "hundir" el CO_2 al disolver grandes cantidades de él. **(a)** ¿Cómo se vería afectada la solubilidad del CO_2 en los océanos con el aumento de la temperatura del agua? **(c)** Explique las implicaciones de su respuesta al inciso (a) para el problema del calentamiento global.

18.63 La proporción de energía que choca contra la Tierra tiene una energía promedio de 169 watts por metro cuadrado. La proporción de la energía que irradia la superficie de la Tierra tiene en promedio 390 watts por metro cuadrado. Al comparar estos números, uno podría esperar que el planeta se enfriara demasiado rápido, sin embargo no lo hace. ¿Por qué?

18.64 La energía solar que choca con la Tierra diariamente tiene un promedio de 169 watts por metro cuadrado. El uso máximo de energía eléctrica en la ciudad de Nueva York es de 12,000 megawatts. Al considerar que la tecnología actual para la conversión de energía solar tiene una eficiencia sólo del 10%, ¿desde cuántos metros cuadrados de tierra se debe captar la luz del Sol para proporcionar esta energía máxima? (Como comparación, el área total de la ciudad es de 830 km^2).

18.65 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones: **(a)** La molécula de óxido nítrico experimenta fotodisociación en la atmósfera superior. **(b)** La molécula de óxido nítrico experimenta fotoionización en la atmósfera superior. **(c)** El óxido nítrico experimenta oxidación por ozono en la estratosfera. **(d)** El dióxido de nitrógeno se disuelve en agua para formar ácido nítrico y óxido nítrico.

18.66 **(a)** Explique por qué el $Mg(OH)_2$ se precipita cuando se adiciona el ion CO_3^{2-} a una disolución que contiene Mg^{2+}. **(b)** ¿Se precipitará $Mg(OH)_2$ al adicionar 4.0 g de Na_2CO_3 a 1.00 L de una disolución que contiene 125 ppm de Mg^{2+}?

[18.67] Recientemente se ha señalado que podrían aumentar las cantidades de NO en la troposfera comparadas con el pasado debido al extenso uso de los compuestos que contienen nitrógeno en los fertilizantes. Si asumimos que el NO puede en algún momento difundirse en la estratosfera, ¿cómo podría afectar las condiciones de vida en la Tierra? Con el uso de índice del libro, busque la química de los óxidos de nitrógeno. ¿Qué trayectorias químicas podrían seguir el NO en la troposfera?

[18.68] Al momento de escribir este libro, los estándares de la EPA limitaron los niveles de ozono atmosférico en ambientes urbanos a 84 ppb. ¿Cuántos moles de ozono existirían en al aire por arriba del condado de Los Ángeles (un área de aproximadamente 4000 millas cuadradas; considere una altura de 10 m sobre el suelo) si el ozono tuviera esta concentración?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

18.69 En Estados Unidos, la concentración promedio estimada de NO_2 en el aire en 2006 fue de 0.016 ppm. **(a)** Calcule la presión parcial de NO_2 en una muestra de este aire cuando la presión atmosférica es de 755 torr (99.1 kPa). **(b)** ¿Cuántas moléculas de NO_2 están presentes bajo estas condiciones a 20 °C en un cuarto que mide 15 × 14 × 8 ft?

[18.70] En 1986 una planta de energía eléctrica en Taylorsville, Georgia, Estados Unidos, quemó 8,376,726 toneladas de carbón, un récord nacional en ese entonces. **(a)** Asumiendo que el carbón era 83% de carbono y 2.5% de azufre y que la combustión fue completa, calcule el número de toneladas de dióxido de carbono y de dióxido de azufre producido por la planta durante el año. **(b)** Si el 55% del SO_2 se pudiera eliminar por la reacción con CaO pulverizado para formar $CaSO_3$, ¿cuántas toneladas de $CaSO_3$ se producirían?

18.71 El suministro de agua para una ciudad del medio oeste de Estados Unidos contiene las siguientes impurezas: arena gruesa, partículas finamente divididas, ion nitrato, trihalometanos, fósforo disuelto en la forma de fosfatos, cepas bacterianas potencialmente nocivas, sustancias orgánicas disueltas. ¿Cuál de los procesos o agentes siguientes, si existe, es efectivo para eliminar cada una de estas impurezas: filtración de arena gruesa, filtración con carbono activado, aereación, ozonización, precipitación con hidróxido de aluminio?

18.72 La concentración de H_2O en la estratosfera es de aproximadamente 5 ppm. Se lleva a cabo la fotodisociación de la siguiente manera:

$$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g)$$

(a) Escriba las estructuras de puntos de Lewis tanto para reactivos como para productos.
(b) Mediante el uso de la tabla 8.4, calcule la longitud de onda necesaria para provocar la disociación.
(c) El radical hidroxilo OH, puede reaccionar con ozono, dadas las reacciones siguientes:

$$OH(g) + O_3(g) \longrightarrow HO_2(g) + O_2(g)$$
$$HO_2(g) + O(g) \longrightarrow OH(g) + O_2(g)$$

¿Qué reacción general resulta de estas dos reacciones elementales?, ¿cuál es el catalizador en la reacción general? Explique su respuesta.

18.73 La bioremediación es el proceso mediante el cual las bacterias reparan su ambiente en respuesta, por ejemplo, a un derrame de petróleo. La eficiencia de las bacterias para "comer" hidrocarburos depende de la cantidad de oxígeno en el sistema, pH, temperatura y muchos otros factores. En ciertos derrames de petróleo, los hidrocarburos del petróleo desaparecen con una constante de velocidad de primer orden igual a $2 \times 10^{-6}\ s^{-1}$. ¿Cuántos días tomará para que los hidrocarburos disminuyan al 10% de su valor inicial?

18.74 Las entalpías de formación estándar de ClO y ClO_2 son de 101 y 102 kJ/mol, respectivamente. Mediante el uso de estos datos y de los datos termodinámicos del apéndice C, calcule el cambio de entalpía general para cada etapa en el siguiente ciclo catalítico:

$$ClO(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO_2(g) + O_2(g)$$
$$ClO_2(g) + O(g) \longrightarrow ClO(g) + O_2(g)$$

¿Cuál es el cambio de entalpía para la reacción general que resulta de estas dos etapas?

18.75 La razón principal por la que la destilación es un método costoso para la purificación del agua es la cantidad de energía necesaria para calentar y vaporizar el agua. **(a)** Mediante el uso de la densidad, el calor especifico y el calor de vaporización del agua que aparecen en el apéndice B, calcule la cantidad de energía necesaria para vaporizar 1.00 gal de agua a una temperatura inicial del agua de 20 °C. **(b)** Si la energía se proporciona mediante electricidad a un costo de \$0.085/kWh, calcule su costo. **(c)** Si el agua destilada se vende en una tienda de abarrotes a \$1.26 por galón, ¿qué porcentaje del precio de venta se representa mediante el costo de la energía?

[18.76] Una reacción que contribuye al adelgazamiento de la capa de ozono en la estratosfera es la reacción directa entre los átomos de oxígeno con el ozono:

$$O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2\,O_2(g)$$

A 298 K la constante de velocidad para esta reacción es igual a $4.8 \times 10^5\ M^{-1}\ s^{-1}$. **(a)** Basado en las unidades de la constante de velocidad, escriba la probable ley de velocidad para esta reacción. **(b)** ¿Esperaría que esta reacción ocurra mediante un solo proceso elemental? Explique por qué sí o por qué no. **(c)** De la magnitud de la constante de velocidad, ¿esperaría que la energía de activación de esta reacción sea grande o pequeña? Explique su respuesta. **(d)** Utilice los valores de ΔH_f° del apéndice C para estimar el cambio de entalpía de esta reacción. ¿Elevará o disminuirá esta reacción la temperatura de la estratosfera?

18.77 El dióxido de nitrógeno (NO_2) es la única especie gaseosa importante en la atmósfera inferior que absorbe luz visible. **(a)** Escriba las estructuras de Lewis para el NO_2. **(b)** ¿Cómo explica esta estructura el hecho de que el NO_2 se dimeriza para formar N_2O_4? De acuerdo con lo que pueda investigar en el libro respecto a esta reacción de dimerización, ¿esperaría encontrar el NO_2 que se forma en un ambiente urbano en la forma de un dímero? Explique su respuesta. **(c)** ¿Qué productos esperaría obtener, si los hay, de las reacciones de NO_2 con CO? **(d)** ¿Esperaría que el NO_2 generado en un ambiente urbano migre a le estratosfera? Explique su respuesta.

18.78 Se recolectaron los datos siguientes para la destrucción de O_3 mediante H(O_3 + H → O_2 + OH) a muy bajas concentraciones:

Experimento	$[O_3]$, M	[H], M	Velocidad inicial, M/s
1	5.17×10^{-33}	3.22×10^{-26}	1.88×10^{-14}
2	2.59×10^{-33}	3.25×10^{-26}	9.44×10^{-15}
3	5.19×10^{-33}	6.46×10^{-26}	3.77×10^{-14}

(a) Escriba la ley de velocidad para esta reacción.
(b) Calcule la constante de velocidad.

18.79 La degradación de CF_3CH_2F (un HFC) mediante radicales OH en la troposfera es de primer orden en cada reactivo y tiene una constante de velocidad de $K = 1.6 \times 10^8\ M^{-1}\ s^{-1}$ a 4 °C. Si las concentraciones troposféricas de OH y CF_3CH_2F son de 8.1×10^5 y 6.3×10^8 moléculas por cm^{-3}, respectivamente, ¿cuál es la velocidad de reacción a esta temperatura en M/s?

[18.80] La constante de la ley de Henry para el CO_2 en agua a 25 °C es de $3.1 \times 10^{-2}\ M\ atm^{-1}$. **(a)** ¿Cuál es la solubilidad del CO_2 en agua a esta temperatura si la disolución está en contacto con el aire a presión atmosférica normal? **(b)** Asuma que todo este CO_2 está en la forma de H_2CO_3, producido mediante la reacción entre CO_2 y H_2O:

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_2CO_3(ac)$$

¿Cuál es el pH de esta disolución?

[18.81] Si el pH de 1.0 in de lluvia sobre 1500 mi^2 es de 3.5, ¿cuántos kilogramos de H_2SO_4 están presentes, asumiendo que es el único ácido que contribuye al pH?

[18.82] La precipitación de $Al(OH)_3$ ($K_{ps} = 1.3 \times 10^{-33}$) en ocasiones se utiliza para purificar el agua. **(a)** Estime el pH con el que comenzará la precipitación de $Al(OH)_3$ si se adicionan 5.0 lb de $Al_2(SO_4)_3$ a 2000 gal de agua. **(b)** ¿Aproximadamente cuántas libras de CaO se deben agregar al agua para lograr este pH?

CAPÍTULO 19

TERMODINÁMICA QUÍMICA

EL TANQUE EXTERNO DE COLOR naranja que se encuentra debajo del transbordador espacial almacena tanques de hidrógeno y oxígeno. La reacción de hidrógeno y oxígeno que produce agua impulsa al transbordador para ponerlo en órbita. Una vez que la mezcla comienza a arder, la reacción avanza de manera espontánea hasta completarse, lo que genera calor y luz. El proceso inverso, la formación de hidrógeno y oxígeno a partir de agua, no ocurre de manera espontánea.

A CONTINUACIÓN...

19.1 Procesos espontáneos
En este capítulo veremos por qué los cambios que ocurren en la naturaleza tienen un carácter direccional. Éstos se mueven de manera *espontánea* en un sentido pero no en el sentido inverso.

19.2 Entropía y la segunda ley de la termodinámica
En esta sección explicaremos la *entropía*, la cual es una función de estado termodinámico que es importante para determinar si un proceso es espontáneo. La *segunda ley de la termodinámica* nos indica que en cualquier proceso espontáneo, la entropía del universo (el sistema más su entorno) aumenta.

19.3 Interpretación molecular de la entropía
En un nivel molecular, veremos que un aumento de entropía está asociado con un aumento en el número de *microestados* disponibles. El cambio de entropía también puede visualizarse como una medida de la aleatoriedad de un sistema a una temperatura definida. La *tercera ley de la termodinámica* establece que la entropía de un sólido cristalino perfecto a 0 K es cero.

19.4 Cambios de entropía en las reacciones químicas
A partir de las *entropías molares estándar* tabuladas, podemos calcular los cambios de entropía estándar en el caso de sistemas que experimentan una reacción.

19.5 Energía libre de Gibbs
Después analizaremos otra función de estado termodinámico, la *energía libre* (o *energía libre de Gibbs*), la cual es una medida de cuán alejado se encuentra un sistema del equilibrio. El cambio de energía libre mide la cantidad máxima de trabajo útil que puede obtenerse de un proceso y proporciona información sobre el sentido en el que avanzará una reacción química de forma espontánea.

19.6 Energía libre y temperatura
Veremos cómo la relación entre el cambio de energía libre, el cambio de entalpía y el cambio de entropía proporciona una visión general para comprender cómo la temperatura afecta la espontaneidad de un proceso.

19.7 Energía libre y la constante de equilibrio
Por último consideraremos cómo el cambio de energía libre estándar de una reacción química puede utilizarse para calcular la constante de equilibrio del proceso.

LA ENERGÍA NECESARIA PARA IMPULSAR AL TRANSBORDADOR ESPACIAL hacia el espacio se obtiene mediante dos cohetes impulsores de combustible sólido y un motor cohete que depende de la combustión de hidrógeno y oxígeno para formar agua. El hidrógeno y el oxígeno se almacenan como líquidos a muy bajas temperaturas en tanques montados debajo del transbordador espacial. Cuando los vapores del hidrógeno y el oxígeno se queman, reaccionan muy rápido y casi por completo, y producen enormes cantidades de vapor de agua y calor. Dos de las preguntas más importantes que se plantean los químicos cuando diseñan y utilizan reacciones químicas son: ¿qué tan rápida es la reacción? y ¿qué tanto avanza? La primera pregunta se aborda mediante el estudio de la cinética química, la cual explicamos en el capítulo 14. La segunda involucra a la constante de equilibrio, la cual analizamos en el capítulo 15.

En el capítulo 14 aprendimos que las velocidades de las reacciones químicas están controladas en gran medida por un factor relacionado con la energía, es decir, la energía de activación de la reacción. (Sección 14.5) En general, a menor energía de

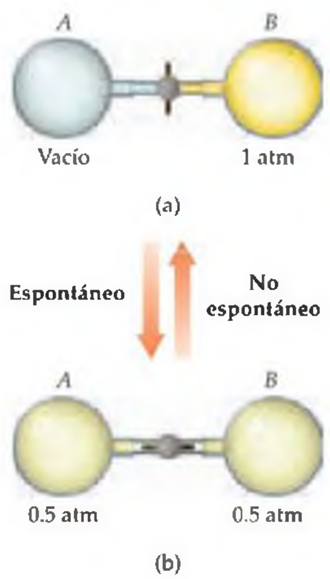
activación, mayor velocidad a la que avanza una reacción. En el capítulo 15 vimos que el equilibrio depende de las velocidades de las reacciones directa e inversa: el equilibrio se alcanza cuando reacciones opuestas ocurren a la misma velocidad. ∞ (Sección 15.1) Como las velocidades de reacción están muy relacionadas con la energía, es lógico que el equilibrio también dependa de cierta manera de la energía

En este capítulo analizaremos la conexión entre la energía y el alcance de una reacción. Para lograrlo, tenemos que ahondar en la *termodinámica química*, el área de la química que trata con las relaciones de energía. En el capítulo 5 encontramos por primera vez el tema de la termodinámica y explicamos la naturaleza de la energía, la primera ley de la termodinámica y el concepto de entalpía. Recuerde que el cambio de entalpía es el calor transferido entre el sistema y su entorno durante un proceso a presión constante. ∞ (Sección 5.3)

Ahora veremos que las reacciones involucran no sólo cambios de entalpía, sino también cambios de *entropía*; otra cantidad termodinámica importante. Nuestra explicación de entropía nos llevará hacia la segunda ley de la termodinámica, la cual proporciona una visión general sobre por qué los cambios físicos y químicos tienden hacia un sentido en lugar de otro. Por ejemplo, dejamos caer un ladrillo y llega al suelo; no esperamos que los ladrillos espontáneamente se eleven del suelo hacia nuestra mano. Cuando encendemos una vela, se consume; no esperamos que la vela medio consumida se regenere a sí misma de forma espontánea, aun cuando conservemos todos los gases que se produjeron cuando se quemó. La termodinámica nos ayuda a comprender la importancia de este carácter direccional de los procesos, ya sean exotérmicos o endotérmicos.

19.1 PROCESOS ESPONTÁNEOS

La primera ley de la termodinámica establece que *la energía se conserva*. ∞ (Sección 5.2) En otras palabras, la energía no se crea ni se destruye en cualquier proceso, ya sea la caída de un ladrillo, la combustión de una vela o la fusión de un cubo de hielo. La energía puede transferirse entre un sistema y su entorno o puede convertirse de una forma a otra, pero la energía total permanece constante. Expresamos de manera matemática la primera ley de la termodinámica como $\Delta E = q + w$, donde ΔE es el cambio en la energía interna de un sistema, q es el calor que absorbe el sistema desde su entorno y w es el trabajo que realiza el entorno sobre el sistema.



▲ **Figura 19.1 Expansión espontánea de un gas ideal en un espacio vacío.** En (a) el matraz *B* contiene un gas ideal a 1 atm de presión y el matraz *A* está al vacío. En (b) se ha abierto la llave de paso que conecta los matraces. El gas ideal se expande para ocupar los matraces *A* y *B* a una presión de 0.5 atm. El proceso inverso (todas las moléculas de gas que regresan al matraz *B*) no es espontáneo.

La primera ley nos ayuda a hacer el balance, por así decirlo, del calor transferido entre un sistema y su entorno, y el trabajo realizado por un proceso o reacción específicos. Pero la primera ley no aborda otra característica importante de las reacciones: su grado de avance. Como vimos en la introducción la experiencia nos indica que los procesos físicos y químicos tienen un carácter direccional. Por ejemplo, el sodio metálico y el cloro gaseoso se combinan con facilidad para formar cloruro de sodio, el cual conocemos como sal de mesa. Nunca vemos que la sal de mesa se descomponga de manera espontánea para formar sodio y cloro (¿alguna vez ha olido el cloro en la cocina o ha visto sodio metálico en la sal de mesa?). En ambos procesos (la formación de cloruro de sodio a partir de sodio y cloro y la descomposición de cloruro de sodio en sodio y cloro) la energía se conserva, como debe ser de acuerdo con la primera ley de la termodinámica. Sin embargo un proceso ocurre y el otro no. Se dice que un proceso que ocurre por cuenta propia sin intervención alguna del exterior es espontáneo. Un **proceso espontáneo** es aquel que ocurre por sí mismo, sin ayuda externa alguna.

Un proceso espontáneo ocurre en un sentido definido. Imagine que observa un video en el que un ladrillo se eleva desde el suelo. Podría concluir que el video está corriendo en sentido inverso; los ladrillos no se elevan mágicamente desde el suelo! Un ladrillo que cae es un proceso espontáneo, mientras que el proceso inverso es *no espontáneo*.

Un gas se expandirá en un espacio vacío, como muestra la figura 19.1 ◄, pero el proceso nunca se invertirá por sí mismo. La expansión del gas es espontánea. Asimismo, un clavo que se deja a la intemperie se corroerá (Figura 19.2 ►). En este proceso, el hierro del clavo reacciona con el oxígeno del aire para formar óxido de hierro. Nunca esperaríamos que el clavo oxidado invirtiera este proceso y se volviera brillante. El proceso de corrosión es espontáneo, mientras que el proceso inverso no lo es. Hay muchísimos otros ejemplos que podríamos citar, que ilustren

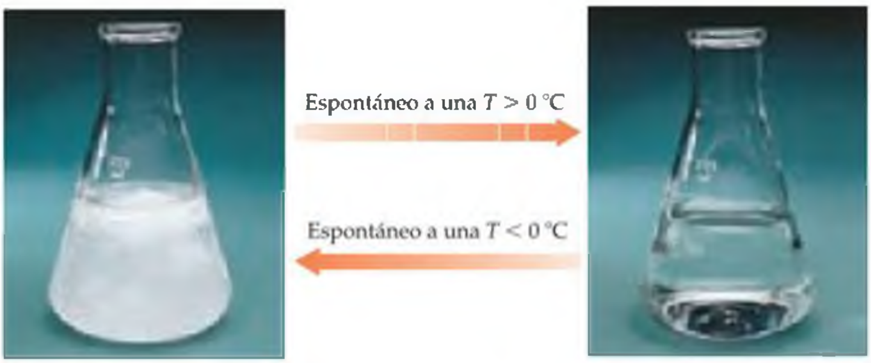
la misma idea: *los procesos que son espontáneos en un sentido, no son espontáneos en el sentido opuesto*.

Las condiciones experimentales, como la temperatura y la presión, con frecuencia son importantes para determinar si un proceso es espontáneo. Por ejemplo, considere la fusión del hielo. Cuando la temperatura del entorno está por arriba de los 0 °C a presiones atmosféricas ordinarias, el hielo se funde de manera espontánea, y el proceso inverso (el agua líquida que se vuelve hielo) no es espontáneo. Sin embargo, cuando el entorno está por debajo de los 0 °C, lo contrario sí sucede. El agua líquida se convierte en hielo de manera espontánea y la conversión de hielo en agua *no* es espontánea (Figura 19.3 ▼).

A una $T = 0$ °C, el punto de fusión normal del agua, ¿qué ocurre cuando el matraz de la figura 19.3 contiene tanto agua líquida como hielo? En el punto de fusión normal de una sustancia, las fases sólida y líquida están en equilibrio. (Sección 11.5) A esta temperatura, las dos fases se interconvierten a la misma velocidad y no hay un sentido preferido para el proceso.

Es importante destacar que el hecho de que un proceso sea espontáneo no necesariamente significa que ocurrirá a una velocidad observable. Una reacción química es espontánea si ocurre por sí misma, sin importar su velocidad. Una reacción espontánea puede ser muy rápida, como en el caso de una neutralización ácido-base, o muy lenta, como en la corrosión del hierro. La termodinámica nos indica el *sentido* y el *grado de avance* de una reacción, pero no nos indica nada sobre la *velocidad* de la reacción.

▲ **Figura 19.2 Un proceso espontáneo.** El hierro elemental del clavo brillante que aparece en la fotografía de arriba se combina espontáneamente con H_2O y O_2 del aire circundante para formar una capa de herrumbre, Fe_2O_3, en la superficie del clavo.



▲ **Figura 19.3 La espontaneidad puede depender de la temperatura.** A una $T > 0$ °C, el hielo se funde espontáneamente y se transforma en agua líquida. A una $T < 0$ °C el proceso inverso (el agua que se congela y se transforma en hielo) es espontáneo. A $T = 0$ °C los dos estados están en equilibrio.

EJERCICIO RESUELTO 19.1 | Identificación de los procesos espontáneos

Prediga si los siguientes procesos son espontáneos en la forma como se describen, espontáneos en el sentido inverso o están en equilibrio: **(a)** Cuando una pieza de metal calentada a 150 °C se introduce en agua a 40 °C, el agua se calienta más. **(b)** El agua a temperatura ambiente se descompone en $H_2(g)$ y $O_2(g)$. **(c)** El vapor de benceno, $C_6H_6(g)$, a una presión de 1 atm se condensa y forma benceno líquido en el punto de ebullición normal del benceno, 80.1 °C.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide juzgar si cada proceso avanzará espontáneamente en el sentido indicado, en el sentido inverso o en ningún sentido.

Estrategia: Debemos pensar si cada proceso es consistente con lo que sabemos sobre el sentido natural de los sucesos o si esperamos que ocurra el proceso inverso.

Resolución: **(a)** Este proceso es espontáneo. Siempre que dos objetos con temperaturas distintas entran en contacto, el calor se transfiere del objeto más caliente al más frío. Entonces, el calor se transfiere del metal caliente al agua fría. La temperatura final, después de que el metal y el agua alcanzan la misma temperatura (equilibrio térmico), estará en algún punto entre las temperaturas iniciales del metal y el agua. **(b)** La experiencia nos indica que este proceso no es espontáneo; con certeza nunca hemos visto que los gases hidrógeno y oxígeno burbujeen en forma espontánea fuera del agua! En cambio, el proceso

inverso (la reacción de H_2 y O_2 para formar H_2O) es espontánea. **(c)** Por definición, el punto de ebullición normal es la temperatura a la que un vapor a 1 atm está en equilibrio con su líquido. Entonces, ésta es una situación de equilibrio. Si la temperatura estuviera por debajo de los 80.1 °C, la condensación sería espontánea.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Bajo 1 atm de presión el $CO_2(s)$ sublima a −78 °C. ¿La transformación de $CO_2(s)$ en $CO_2(g)$ a −100 °C y 1 atm de presión es un proceso espontáneo?

Respuesta: No, el proceso inverso es un proceso espontáneo a esta temperatura.

Un criterio de espontaneidad

Una canica que rueda hacia abajo por una pendiente o un ladrillo que cae de su mano pierden energía. La pérdida de energía es una característica común de un cambio espontáneo en los sistemas mecánicos. Durante la década de 1870, Marcellin Bertholet (1827-1907), un famoso químico de esa época, sugirió que el sentido de los cambios espontáneos en los sistemas químicos también estaba determinado por la pérdida de energía. Propuso que todos los cambios físicos y químicos espontáneos eran exotérmicos. Sin embargo, sólo se necesita un poco de tiempo para encontrar excepciones a esta generalización. Por ejemplo, la fusión del hielo a temperatura ambiente es espontáneo aun cuando éste es un proceso endotérmico. Asimismo, muchos procesos espontáneos de disolución, como la disolución de NH_4NO_3, también son endotérmicos, como vimos en la sección 13.1. Por lo tanto, concluimos que aunque la mayoría de las reacciones espontáneas son exotérmicas, también hay otras reacciones espontáneas que son endotérmicas. Resulta claro que algún otro factor debe influir en la definición del sentido natural de los procesos. ¿Cuál es ese factor?

Para comprender por qué ciertos procesos son espontáneos, debemos considerar más de cerca las formas en las cuales el estado de un sistema pueda cambiar. Recuerde que las cantidades como la temperatura, la energía interna y la entalpía son *funciones de estado*, propiedades que definen un estado y no dependen de cómo se llegó a ese estado. (Sección 5.2) El calor transferido entre un sistema y su entorno, q, y el trabajo realizado por o sobre el sistema, w, *no* son funciones de estado. Los valores de q y w dependen de la trayectoria específica que se siguió de un estado a otro. Una de las claves para comprender la espontaneidad es distinguir entre las trayectorias reversibles e irreversibles entre estados.

PIÉNSELO UN POCO

¿Si un proceso no es espontáneo, significa que el proceso no puede ocurrir bajo ninguna circunstancia?

Procesos reversibles e irreversibles

En 1824, un ingeniero francés de 28 años de edad llamado Sadi Carnot (1796-1832) publicó un análisis sobre los factores que determinan qué tan eficientemente una máquina de vapor puede convertir el calor en trabajo. Carnot consideró cómo sería una máquina ideal; es decir, una con la mayor eficiencia posible. Observó que es imposible convertir el contenido de energía de un combustible por completo en trabajo, ya que una cantidad importante de calor siempre se pierde en el entorno. El análisis de Carnot proporcionó una visión general sobre cómo construir máquinas mejores y más eficientes y fue uno de los primeros estudios que después dio origen a la disciplina de la termodinámica.

Aproximadamente 40 años después, Rudolph Clausius (1822-1888), un físico alemán, amplió el trabajo de Carnot de una manera importante. Clausius concluyó que a la relación entre el calor liberado por una máquina ideal y la temperatura a la que se libera, q/T, se le podía atribuir un significado especial. Él estaba tan convencido de la importancia de esta relación que le dio un nombre especial, ***entropía***; seleccionó de manera deliberada el nombre para que sonara como energía, para enfatizar su creencia acerca de la importancia de que la entropía era comparable a la de la energía.

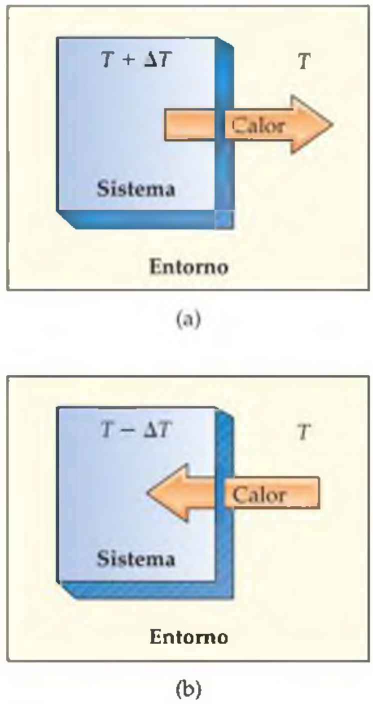
Una máquina ideal, una con la máxima eficiencia, funciona bajo un conjunto de condiciones ideales en las que todos los procesos son reversibles. En un **proceso reversible**, un sistema cambia de tal forma que el sistema y el entorno pueden volver a sus estados originales, revirtiendo *exactamente* el cambio. En otras palabras, podemos restablecer por completo el sistema a su condición original sin cambio neto alguno en él o en su entorno. Un **proceso irreversible** es aquél que no puede simplemente revertirse para restablecer al sistema y a su entorno a sus estados originales. Lo que Carnot descubrió es que la cantidad de trabajo que podemos extraer de cualquier proceso espontáneo depende de la forma en que se realiza el proceso. *Un cambio reversible produce la cantidad máxima de trabajo que puede realizar el sistema sobre su entorno* ($w_{rev} = w_{máx}$).

PIÉNSELO UN POCO

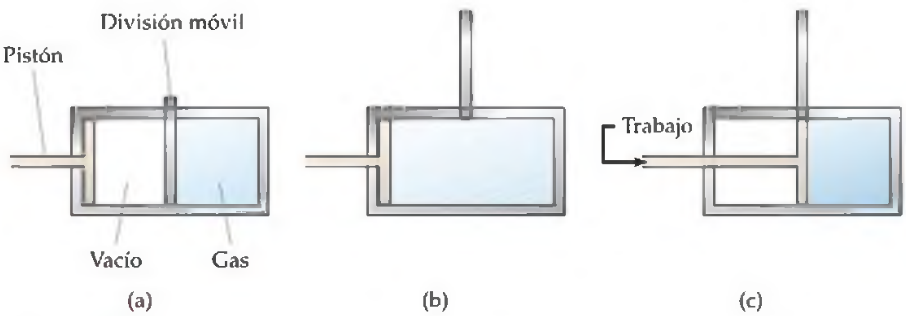
¿Si evapora agua y luego la condensa, necesariamente realiza un proceso reversible?

Veamos algunos ejemplos de procesos reversibles e irreversibles. Cuando dos objetos a temperaturas distintas están en contacto, el calor fluirá de manera espontánea del objeto más caliente hacia el más frío. Como es imposible hacer que el calor fluya en el sentido opuesto, el flujo de calor es irreversible. Dados estos hechos, ¿podemos imaginar cualesquiera condiciones bajo las cuales la transferencia de calor pueda ser reversible? Considere dos objetos o un sistema y su entorno, los cuales se encuentran en esencia a la misma temperatura, con sólo una diferencia infinitesimal (una diferencia de temperatura extremadamente pequeña, ΔT) para hacer que el calor fluya en el sentido deseado (Figura 19.4 ▸). Entonces podemos invertir el sentido del flujo de calor haciendo un cambio infinitesimal de temperatura en el sentido opuesto. *Los procesos reversibles son aquellos que invierten su sentido siempre que se hace un cambio infinitesimal en alguna propiedad del sistema.*

Ahora consideremos otro ejemplo, la expansión de un gas ideal a temperatura constante. Se dice que un proceso a temperatura constante como éste es **isotérmico**. Para que el ejemplo sea sencillo, considere el gas del arreglo cilindro y pistón que aparece en la figura 19.5 ▾. Cuando se quita la división, el gas se expande de manera espontánea para llenar el espacio vacío. Como el gas se expande en el vacío sin presión externa, no realiza trabajo P-V sobre el entorno ($w = 0$). (Sección 5.3) Podemos utilizar el pistón para comprimir el gas de nuevo hacia su estado original, pero hacerlo requiere que el entorno realice trabajo sobre el sistema ($w > 0$). Es decir, al invertir el proceso se produjo un cambio en el entorno cuando se utilizó energía para realizar trabajo sobre el sistema. El hecho de que el sistema y el entorno no regresen a sus condiciones originales indica que el proceso es irreversible.



▲ **Figura 19.4 Flujo de calor reversible.** El calor puede fluir de manera reversible entre un sistema y su entorno si ambos tienen sólo una diferencia infinitesimalmente pequeña en la temperatura, ΔT. El sentido del flujo de calor puede cambiarse aumentando o disminuyendo la temperatura del sistema en un factor ΔT. (a) Aumentar la temperatura del sistema en ΔT ocasiona que el calor fluya del sistema hacia el entorno. (b) Disminuir la temperatura del sistema en ΔT ocasiona que el calor fluya del entorno hacia el sistema.



▲ **Figura 19.5 Un proceso irreversible.** Llevar al sistema hacia su estado original después de un proceso irreversible modifica el entorno. En (a) el gas se encuentra confinado del lado derecho del cilindro por una división. Cuando esta división se quita (b), el gas se expande de manera espontánea (irreversiblemente) para llenar todo el cilindro. El sistema no realiza trabajo alguno durante esta expansión. En (c) podemos utilizar el pistón para comprimir el gas y llevarlo hacia su estado original. Para hacerlo se necesita que el entorno realice trabajo sobre el sistema, lo que modifica en forma permanente el entorno.

¿Cómo sería una expansión reversible e isotérmica de un gas ideal? Ésta ocurriría sólo si la presión externa que actúa sobre el pistón balanceara exactamente la presión ejercida por el gas. Bajo estas condiciones, el pistón no se moverá a menos que la presión externa se reduzca muy lentamente, permitiendo a la presión del gas confinado reajustarse para mantener un equilibrio en las dos presiones. Este proceso gradual, infinitamente lento, en el que la presión externa y la interna siempre están en equilibrio es reversible. Si invirtiéramos el proceso y comprimiéramos el gas de la misma forma infinitamente lenta, podríamos regresar el gas a su volumen original. Además, el ciclo completo de expansión y compresión de este proceso hipotético se lleva a cabo sin cambio neto alguno en el entorno.

Como los procesos reales pueden cuando mucho sólo aproximarse al cambio lento, siempre en equilibrio asociado con los procesos reversibles, todos los procesos reales son irreversibles. Además, el inverso de cualquier proceso espontáneo es un proceso no espontáneo. Un proceso no espontáneo puede ocurrir sólo si el entorno realiza trabajo sobre el sistema. Por lo tanto, *cualquier proceso espontáneo es irreversible*. Incluso si regresamos el sistema a la condición original, el entorno habrá cambiado.

19.2 ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Ahora estamos más cerca de entender la espontaneidad, ya que sabemos que cualquier proceso espontáneo es irreversible. Pero, ¿cómo podemos utilizar este concepto para hacer predicciones sobre la espontaneidad de un proceso no conocido? Para comprender la espontaneidad es necesario que analicemos la cantidad termodinámica llamada **entropía**. La entropía ha estado asociada de diferentes formas con el grado de *aleatoriedad* de un sistema o con el grado de distribución o dispersión de la energía entre los diversos movimientos de las moléculas del sistema. De hecho, la entropía es un concepto multifacético, cuyas interpretaciones no se resumen con tanta facilidad por medio de una simple definición. En esta sección consideraremos cómo relacionar los cambios de entropía con la transferencia de calor y la temperatura. Nuestro análisis nos llevará a una profunda conclusión sobre la espontaneidad, a la cual llamamos la segunda ley de la termodinámica. En la sección 19.3 analizamos la importancia molecular de la entropía.

Cambio de entropía

La entropía, S, de un sistema es una función de estado como la energía interna, E, y la entalpía, H. Así como con estas cantidades, el valor de S es una característica del estado de un sistema. ∞ (Sección 5.2) Por lo tanto, el cambio de entropía, ΔS, de un sistema depende sólo de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria que se siguió para pasar de un estado a otro:

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}} \qquad [19.1]$$

En el caso especial de un proceso isotérmico, ΔS es igual al calor que sería transferido si el proceso fuera reversible, q_{rev}, dividido entre la temperatura a la que ocurre el proceso:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{(constante } T\text{)} \qquad [19.2]$$

Como S es una función de estado, podemos utilizar la ecuación 19.2 para calcular ΔS para *cualquier* proceso isotérmico, no sólo aquellos que son reversibles. Si un cambio entre dos estados es irreversible, calculamos ΔS utilizando una trayectoria reversible entre los estados.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cómo aceptamos el hecho de que S es una función de estado pero que ΔS depende de q, la cual no es una función de estado?

ΔS en los cambios de fase

La fusión de una sustancia en su punto de fusión y la evaporación de una sustancia en su punto de ebullición son procesos isotérmicos. Considere la fusión del hielo. A 1 atm de presión, el hielo y el agua líquida están en equilibrio entre sí a 0 °C. Imagine que fundimos un mol de hielo a 0 °C y 1 atm para formar un mol de agua líquida a 0 °C y 1 atm. Podemos lograr este cambio añadiendo cierta cantidad de calor al sistema desde el entorno: $q = \Delta H_{\text{fusión}}$. Ahora imagine que realizamos el cambio añadiendo el calor de forma infinitamente lenta elevando la temperatura del entorno de forma sólo infinitesimal por arriba de 0 °C. Cuando hacemos el cambio de este modo, el proceso es reversible. Podemos invertir el proceso si de forma infinitamente lenta eliminamos la misma cantidad de calor, $\Delta H_{\text{fusión}}$, del sistema, utilizando el entorno inmediato que se encuentra de forma infinitesimal por debajo de 0 °C. Entonces, $q_{\text{rev}} = \Delta H_{\text{fusión}}$ y $T = 0\ °\text{C} = 273\ \text{K}$.

La entalpía de fusión del H_2O es $\Delta H_{\text{fusión}} = 6.01\ \text{kJ/mol}$ (la fusión es un proceso endotérmico y, por lo tanto, el signo de ΔH es positivo). Entonces, utilizamos la ecuación 19.2 para calcular $\Delta S_{\text{fusión}}$ para la fusión de un mol de hielo a 273 K:

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T} = \frac{(1\ \text{mol})(6.01 \times 10^3\ \text{J/mol})}{273\ \text{K}} = 22.0\ \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Observe que las unidades de ΔS, J/K, son energía dividida entre temperatura absoluta, como esperábamos de la ecuación 19.2.

EJERCICIO RESUELTO 19.2 | Cálculo de ΔS en un cambio de fase

El mercurio elemental, Hg, es un líquido plateado a temperatura ambiente. El punto de congelación normal del mercurio es −38.9 °C y su entalpía de fusión molar es $\Delta H_{\text{fusión}} = 2.29\ \text{kJ/mol}$. ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema cuando 50.0 g de Hg(l) se congelan en el punto de congelación normal?

SOLUCIÓN

Análisis: Primero reconocemos que la congelación es un proceso *exotérmico*; el calor se transfiere del sistema al entorno cuando un líquido se congela ($q < 0$). La entalpía de fusión es el ΔH del proceso de fusión. Como la congelación es el inverso de la fusión, el cambio de entalpía que acompaña al congelamiento de 1 mol de Hg es $-\Delta H_{\text{fusión}} = -2.29\ \text{kJ/mol}$.

Estrategia: Utilizamos el $-\Delta H_{\text{fusión}}$ y el peso atómico del Hg para calcular q para el congelamiento de 50.0 g de Hg:

$$q = (50.0\ \text{g Hg})\left(\frac{1\ \text{mol Hg}}{200.59\ \text{g Hg}}\right)\left(\frac{-2.29\ \text{kJ}}{1\ \text{mol Hg}}\right)\left(\frac{1000\ \text{J}}{1\ \text{kJ}}\right) = -571\ \text{J}$$

Utilizamos este valor de q como q_{rev} de la ecuación 19.2. Sin embargo, primero debemos convertir la temperatura a K:

$$-38.9\ °\text{C} = (-38.9 + 273.15)\ \text{K} = 234.3\ \text{K}$$

Resolución: Ahora podemos calcular el valor de ΔS_{sis}

$$\Delta S_{\text{sis}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{-571\ \text{J}}{234.3\ \text{K}} = -2.44\ \text{J/K}$$

Comprobación: El cambio de entropía es negativo porque el calor fluye del sistema, haciendo q_{rev} negativo.

Comentario: El procedimiento que utilizamos aquí puede utilizarse para calcular el ΔS de otros cambios de fase isotérmicos, como la evaporación de un líquido en su punto de ebullición.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El punto de ebullición normal del etanol, C_2H_5OH, es 78.3 °C y su entalpía molar de vaporización es 38.56 kJ/mol. ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema cuando 68.3 g de $C_2H_5OH(g)$ a 1 atm se condensan para formar el líquido en el punto de ebullición normal?
Respuesta: −163 J/K.

Un panorama detallado — EL CAMBIO DE ENTROPÍA CUANDO UN GAS SE EXPANDE ISOTÉRMICAMENTE

En general, veremos que si un sistema se vuelve más disperso, o más aleatorio, la entropía del sistema aumenta. Entonces, esperamos que la expansión espontánea de un gas dé como resultado un aumento de entropía. Para ilustrar cómo calcular el cambio de entropía asociado con un gas en expansión, considere la expansión de un gas ideal que en un principio está limitado por un pistón, como en la figura 19.5(c). Si el gas experimenta una expansión isotérmica reversible, el trabajo realizado por el movimiento del pistón sobre el entorno puede calcularse con ayuda de la ecuación siguiente:

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En esta ecuación, n es el número de moles del gas, R es la constante del gas, T es la temperatura absoluta, V_1 es el volumen inicial y V_2 es el volumen final. Observe que si $V_2 > V_1$, como debe ser en nuestra expansión, entonces $w_{rev} < 0$, lo que significa que el gas en expansión realiza un trabajo sobre el entorno.

Una de las características de un gas ideal es que su energía interna depende sólo de la temperatura, no de la presión. Así, cuando un gas ideal se expande a una temperatura constante, $\Delta E = 0$. Como $\Delta E = q_{rev} + w_{rev} = 0$, vemos que $q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln(V_2/V_1)$. Entonces, utilizando la ecuación 19.2 podemos calcular el cambio de entropía del sistema:

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad [19.3]$$

Para 1.00 L de un gas ideal a 1.00 atm y 0 °C, podemos calcular el número de moles, $n = 4.46 \times 10^{-2}$ mol. La constante del gas, R, puede expresarse en unidades de J/mol-K, 8.314 J/mol-K (Tabla 10.2). Así, para la expansión del gas de 1.00 a 2.00 L, tenemos

$$\Delta S_{sis} = (4.46 \times 10^{-2}\ \text{mol})\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol-K}}\right)\left(\ln \frac{2.00\ \text{L}}{1.00\ \text{L}}\right) = 0.26\ \text{J/K}$$

En la sección 19.3 veremos que este aumento de entropía es una medida del aumento en la aleatoriedad de las moléculas, debido a la expansión.

Ejercicios relacionados: 19.27 y 19.28.

La segunda ley de la termodinámica

El concepto clave de la primera ley de la termodinámica es que la energía se conserva en cualquier proceso. Así, la cantidad de energía perdida por un sistema es igual a la cantidad ganada por su entorno. ∞ (Sección 5.1) Sin embargo, veremos que la entropía es diferente, ya que ésta en realidad aumenta en cualquier proceso espontáneo. De este modo, la suma del cambio de entropía del sistema y el entorno para cualquier proceso espontáneo siempre es mayor que cero. El cambio de entropía es como un signo que indica si un proceso es espontáneo. Ilustremos esta generalización considerando de nuevo la fusión del hielo, designando el hielo y el agua como nuestro sistema.

Calculemos el cambio de entropía del sistema y el cambio de entropía del entorno cuando un mol de hielo (una pieza con el tamaño aproximado de un cubo de hielo ordinario) se funde en la palma de su mano. El proceso no es reversible porque el sistema y el entorno están a temperaturas distintas. Sin embargo, como ΔS es una función de estado, el cambio de entropía del sistema es el mismo independientemente de si el proceso es reversible o irreversible. Justo antes del Ejercicio resuelto 19.2 calculamos el cambio de entropía del sistema:

$$\Delta S_{sis} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{(1\,\text{mol})(6.01 \times 10^3\ \text{J/mol})}{273\ \text{K}} = 22.0 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

El entorno inmediato en contacto con el hielo son sus manos, las cuales asumimos se encuentran a la temperatura corporal, 37 °C = 310 K. El calor perdido por sus manos es igual en magnitud a la cantidad de calor ganado por el hielo, pero con el signo opuesto, -6.01×10^3 J/mol. Por lo tanto, el cambio de entropía del entorno es

$$\Delta S_{entorno} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{(1\ \text{mol})(-6.01 \times 10^3\ \text{J/mol})}{310\ \text{K}} = -19.4 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Entonces, el cambio de entropía total es positivo:

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno} = \left(22.0 \frac{\text{J}}{\text{K}}\right) + \left(-19.4 \frac{\text{J}}{\text{K}}\right) = 2.6 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Si la temperatura del entorno no fuera 310 K, sino alguna otra temperatura infinitesimalmente por arriba de 273 K, la fusión sería reversible en lugar de irreversible. En ese caso, el cambio de entropía del entorno sería igual a -22.0 J/K y ΔS_{total} sería cero.

En general, cualquier proceso irreversible resulta en un aumento general de entropía, mientras que un proceso reversible no genera un cambio general de entropía. Esta afirmación general se conoce como la **segunda ley de la termodinámica**. La suma de la entropía de un sistema más la entropía del entorno es todo lo que hay, y entonces nos referimos al cambio de entropía total como el cambio de entropía del universo, ΔS_{univ}. Por lo tanto podemos enunciar la segunda ley de la termodinámica en términos de las siguientes ecuaciones:

$$\textit{Proceso reversible:} \quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno} = 0$$

$$\textit{Proceso irreversible:} \quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno} > 0 \qquad [19.4]$$

Todos los proceso reales que ocurren por cuenta propia son irreversibles (los procesos reversibles son una idealización útil). Estos procesos también son espontáneos. Así, *la entropía total del universo aumenta con cualquier proceso espontáneo*. Esta profunda generalización es incluso otra forma de expresar la segunda ley de la termodinámica.

PIÉNSELO UN POCO

La oxidación del hierro se ve acompañada por una disminución en la entropía del sistema (el hierro y el oxígeno). ¿Qué podemos concluir sobre el cambio de entropía del entorno?

La segunda ley de la termodinámica nos indica el carácter esencial de cualquier cambio espontáneo; éste siempre es acompañado por un aumento general de entropía. De hecho, podemos utilizar este criterio para predecir si los procesos serán espontáneos. Sin embargo, antes de comenzar a utilizar la segunda ley para predecir la espontaneidad, veremos que es útil analizar más profundamente el significado de la entropía desde una perspectiva molecular.

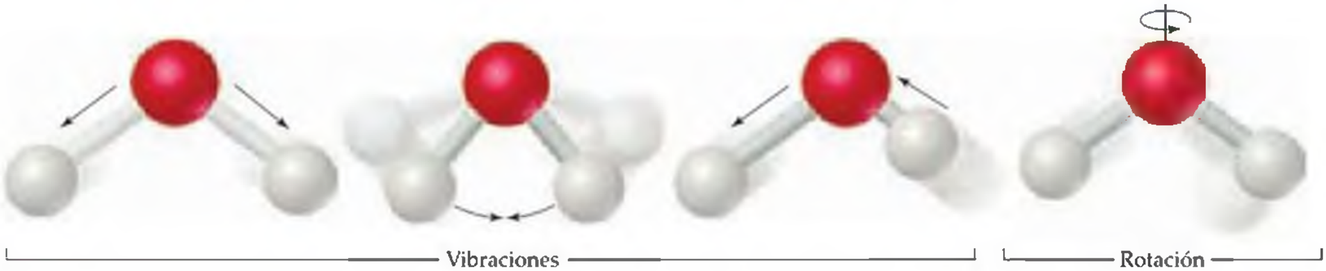
En lo que resta de este capítulo, nos enfocaremos principalmente en los sistemas que encontramos, más que en sus entornos. Para simplificar la notación, en general nos referiremos al cambio de entropía del sistema sólo como ΔS, en lugar de indicar explícitamente ΔS_{sis}.

19.3 INTERPRETACIÓN MOLECULAR DE LA ENTROPÍA

Como químicos, nos interesan las moléculas. ¿Qué tiene que ver la entropía con ellas y sus transformaciones?, ¿qué propiedad molecular refleja la entropía? Ludwig Boltzmann (1844-1906) dio un significado conceptual a la entropía. Para comprender la contribución de Boltzmann debemos analizar las formas en que las moléculas pueden almacenar energía.

Movimientos moleculares y energía

Cuando una sustancia se calienta, el movimiento de sus moléculas aumenta. Cuando estudiamos la teoría cinética molecular de los gases, encontramos que la energía cinética promedio de las moléculas de un gas ideal es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas. ∞ (Sección 10.7) Eso significa que a mayor temperatura, las moléculas se mueven más rápido y poseen más energía cinética. Además, los sistemas más calientes tienen una *distribución más amplia* de velocidades moleculares, como podrá ver si vuelve a consultar la figura 10.18. Sin embargo, las partículas de un gas ideal son simplemente puntos idealizados sin volumen y sin enlaces, puntos que podemos visualizar como moviéndose rápidamente en el espacio. Las moléculas reales pueden experimentar tipos de movimientos más complejos.



▲ **Figura 19.6 Movimientos de vibración y rotación de una molécula de agua.** Los movimientos vibratorios de la molécula involucran desplazamientos periódicos de los átomos entre sí. Los movimientos de rotación involucran el giro de una molécula alrededor de un eje.

Las moléculas pueden presentar tres tipos de movimiento. La molécula completa puede moverse en un sentido, como en los movimientos de las partículas de un gas ideal o los movimientos de objetos más grandes, como una pelota de béisbol que se lanza a través de un campo de béisbol. A tal movimiento lo llamamos **movimiento de traslación**. Las moléculas de un gas tienen más libertad de movimiento de traslación que las de un líquido, las cuales a su vez tienen mayor libertad de traslación que las moléculas de un sólido.

Una molécula también puede experimentar **movimiento vibratorio**, en el que los átomos de la molécula se mueven periódicamente acercándose y alejándose entre sí, de forma parecida a como vibra un diapasón alrededor de su forma de equilibrio. Además, las moléculas pueden poseer **movimiento de rotación**, como si estuvieran girando como trompos. La figura 19.6 ▲ muestra los movimientos vibratorios y uno de los movimientos de rotación posibles para la molécula de agua. Estas formas diferentes de movimiento son formas en las que una molécula puede almacenar energía y nos referimos a ellas de manera colectiva como "energía de movimiento" de la molécula.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué tipos de movimientos puede experimentar una molécula que un solo átomo no puede experimentar?

Ecuación de Boltzmann y microestados

La ciencia de la termodinámica se desarrolló como un medio para describir las propiedades de la materia en nuestro mundo macroscópico sin importar la estructura microscópica de ésta. De hecho, la termodinámica fue un campo bien desarrollado antes de que los puntos de vista modernos sobre la estructura atómica y molecular siquiera se conocieran. Por ejemplo, las propiedades termodinámicas del agua se referían al comportamiento del agua en volumen (o hielo o vapor de agua) como una sustancia, sin considerar ninguna de las propiedades específicas de moléculas individuales de H_2O.

Para conectar las descripciones microscópicas y macroscópicas de la materia, los científicos desarrollaron el campo de la *termodinámica estadística*, la cual utiliza las herramientas de la estadística y la probabilidad para proporcionar el enlace entre los mundos macroscópico y microscópico. Aquí mostraremos cómo la entropía, la cual es una propiedad de la materia en volumen, puede conectarse con el comportamiento de los átomos y las moléculas. Debido a que las matemáticas de la termodinámica estadística son muy complejas, nuestra explicación será prácticamente conceptual.

Comencemos considerando un mol de un gas ideal en un estado termodinámico en particular, al que podemos definir especificando la temperatura, T, y el volumen, V, del gas (recuerde que la energía, E, de un gas ideal depende sólo de su temperatura y que fijando los valores de n, T y V, también fijamos el valor de la presión, P). ¿Qué ocurre con nuestra muestra de gas ideal en el nivel microscópico y cómo se relaciona lo que ocurre en ese nivel con la entropía de la muestra? Para abordar estas preguntas, debemos considerar tanto las posiciones de las moléculas de gas como sus energías cinéticas individuales, las cuales dependen de las velocidades de las moléculas. Cuando explicamos la teoría cinética molecular consideramos que las moléculas del gas estaban en constante movimiento dentro del volumen completo del recipiente. También vimos que las velocidades de las moléculas del gas seguían una distribución bien definida a una temperatura dada, como la que muestra la figura 10.18. ∞ (Sección 10.7)

Ahora imagine que pudiéramos tomar una "instantánea" de las posiciones y velocidades de todas las moléculas en un momento dado. Ese conjunto particular de 6×10^{23} posiciones y energías de las moléculas individuales de gas es a lo que llamamos **microestado** del sistema termodinámico. Un microestado es un solo arreglo posible de las posiciones y energías cinéticas de las moléculas de gas cuando éste se encuentra en un estado termodinámico específico. Podríamos visualizar nuestro sistema tomando instantáneas para ver otros microestados posibles. De hecho, sin duda alguna, hay un número tan impresionantemente grande de microestados que tomar instantáneas individuales de todos ellos no es factible. Sin embargo, como estamos analizando un gran número de partículas podemos utilizar las herramientas de estadística y probabilidad para determinar el número total de microestados para el estado termodinámico (es ahí en donde entra la parte *estadística* de la termodinámica estadística). Cada estado termodinámico tiene un número característico de microestados asociados a éste y utilizaremos el símbolo W para ese número.

▲ Figura 19.7 **Lápida de Ludwig Boltzmann.** La famosa relación entre la entropía de un estado y el número de microestados disponibles está inscrita en la lápida de Boltzmann en Viena (en la época de Boltzmann, "log" se utilizaba para representar al logaritmo natural).

La conexión entre el número de microestados de un sistema, W, y su entropía, S, se expresa con una ecuación simple bellamente desarrollada por Boltzmann:

$$S = k \ln W \qquad [19.5]$$

En esta ecuación, k es la constante de Boltzmann, 1.38×10^{-23} J/K. Así, *la entropía es una medida de cuántos microestados están asociados con un estado macroscópico en particular*. La ecuación 19.5 aparece en la lápida de Boltzmann (Figura 19.7 ▶).

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la entropía de un sistema que sólo tiene un microestado?

El cambio de entropía que acompaña a cualquier proceso es

$$\Delta S = k \ln W_{\text{final}} - k \ln W_{\text{inicial}} = k \ln \frac{W_{\text{final}}}{W_{\text{inicial}}} \qquad [19.6]$$

Por lo tanto, cualquier cambio en el sistema que lleva a un aumento en el número de microestados origina un valor positivo de ΔS: *la entropía aumenta con el número de microestados del sistema*.

Consideremos brevemente dos cambios sencillos a nuestra muestra de gas ideal y veamos cómo cambia la entropía en cada caso. Primero, suponga que aumentamos el volumen del sistema, lo cual es análogo a permitir que el gas se expanda de manera isotérmica. Un mayor volumen significa que hay un mayor número de posiciones disponibles para los átomos del gas. Entonces, habrá un mayor número de microestados para el sistema, después del aumento de volumen. Por lo tanto la entropía aumenta conforme aumenta el volumen, como vimos en el recuadro "Un panorama detallado" de la sección 19.2. Segundo, suponga que mantenemos el volumen fijo, pero aumentamos la temperatura. ¿Cómo afectará este cambio a la entropía del sistema? Recuerde la distribución de velocidades moleculares que presentamos en la figura 10.18. Un aumento de temperatura aumenta la velocidad promedio (rms) de las moléculas y amplía la distribución de las velocidades. Por lo tanto, las moléculas tienen un mayor número de energías cinéticas posibles y el número de microestados aumentará una vez más. La entropía del sistema por lo tanto aumentará con un aumento de temperatura.

Si consideramos moléculas reales en lugar de partículas de un gas ideal, también debemos considerar las diferentes cantidades de energías de vibración y rotación que tienen las moléculas, además de sus energías cinéticas. Por lo tanto, una colección de moléculas reales tiene un mayor número de microestados disponibles que el mismo número de partículas de un gas ideal. En general, *el número de microestados disponibles de un sistema aumenta con un aumento de volumen, un aumento de temperatura o un aumento en el número de moléculas, ya que cualquiera de estos cambios aumenta las posibles posiciones y energías de las moléculas del sistema*.

Un panorama detallado ENTROPÍA Y PROBABILIDAD

El juego de póquer algunas veces se utiliza como una analogía para analizar el concepto de los microestados asociados con un estado en particular. Existen alrededor de 2.6 millones de manos de cinco cartas distintas de póquer que pueden repartirse y cada una de estas manos puede visualizarse como un "microestado" posible para la mano repartida a cualquier jugador en una partida. La tabla 9.1 ▼ muestra dos manos de póquer. La probabilidad de que una mano en particular contenga cinco cartas *específicas* es la misma, sin importar cuáles cinco cartas se especifiquen. Así, existe la misma probabilidad de repartir cualquiera de las manos que aparecen en la tabla 19.1. Sin embargo, la primera mano, una flor imperial (del diez al as de un mismo palo), nos parece como una mucho más ordenada que la segunda mano, una de "nada". La razón para esto es clara si comparamos el número de arreglos de cinco cartas que corresponden a una flor imperial con el número que corresponde a una nada: sólo cuatro manos (microestados) para una flor imperial, pero más de 1.3 millones para una mano de nada. El estado "nada" tiene una probabilidad mayor de ser repartido de una baraja revuelta que el estado de flor imperial, debido a que hay demasiados arreglos de cartas que corresponden al estado de "nada". En otras palabras, el valor de *W* de la ecuación de Boltzmann (Ecuación 19.5) es mucho mayor para una nada que para una flor imperial. Este ejemplo nos enseña que hay una conexión entre la probabilidad y la entropía.

La entropía de cualquier sistema tiene una tendencia natural a aumentar, ya que el aumento de entropía representa un movimiento hacia un estado de mayor probabilidad. Utilicemos este razonamiento para explicar la expansión isotérmica de un gas, uno como el descrito en la figura 19.1. Cuando la llave de paso se abre, las moléculas de gas están menos limitadas y existen más arreglos posibles para ellas (más microestados) en un volumen más grande. Los diversos microestados aparecen de forma esquemática en la figura 19.8 ▼. En esta figura, no intentamos describir el movimiento de las partículas, en cambio nos enfocamos sólo en sus posiciones. La dispersión de las moléculas en un volumen más grande representa el movimiento hacia el estado más probable.

Cuando utilicemos los términos aleatoriedad y desorden para describir la entropía, debemos ser cuidadosos de no dar un sentido estético a lo que queremos decir. Lo que debemos recordar es que la conexión fundamental con la entropía no está relacionada directamente con la aleatoriedad, desorden o dispersión de energía, sino con el número de microestados disponibles.

(a) (b)

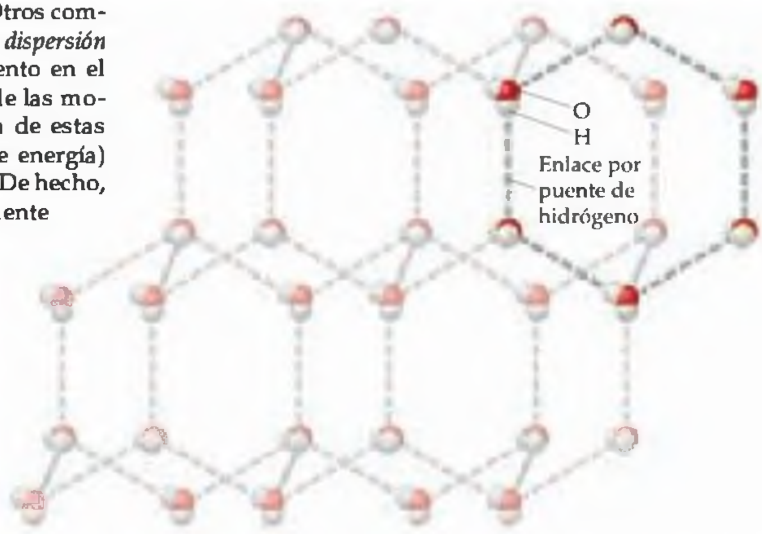
▲ **Figura 19.8 Probabilidad y las posiciones de las moléculas de gas.** Las dos moléculas tienen los colores rojo y azul para darles seguimiento. (a) Antes de que se abra la llave de paso, ambas moléculas están en el matraz de la derecha. (b) Después de que se abre la llave de paso, hay cuatro posibles arreglos de las dos moléculas. Sólo uno de los cuatro arreglos corresponde a ambas moléculas que están en el matraz de la derecha. El mayor número de arreglos posibles corresponde al mayor desorden del sistema. En general, la probabilidad de que las moléculas permanezcan en el matraz original es $\left(\frac{1}{2}\right)^n$, donde *n* es el número de moléculas.

TABLA 19.1 ■ Comparación del número de combinaciones que pueden originar una mano de flor imperial con las que pueden dar una mano de "nada" en el póquer

Mano	Estado	Número de manos que originan este estado
	Flor imperial	4
	"Nada"	1,302,540

Los químicos utilizan diferentes formas para describir un aumento en el número de microestados y por lo tanto un aumento en la entropía de un sistema. Cada una de estas formas busca captar un sentido del aumento en la libertad de movimiento que ocasiona que las moléculas se dispersen si no están limitadas por barreras físicas o enlaces químicos. Algunos dicen que el aumento de entropía representa

un aumento en la *aleatoriedad* o *desorden* del sistema. Otros comparan el aumento de entropía con un aumento en la *dispersión (propagación) de la energía*, debido a que hay un aumento en el número de formas en que las posiciones y energías de las moléculas pueden distribuirse en el sistema. Cada una de estas descripciones (aleatoriedad, desorden y dispersión de energía) resulta conceptualmente útil si se aplica correctamente. De hecho, verá que es útil que mantenga estas descripciones en mente cuando evalúe los cambios de entropía.



▲ **Figura 19.9 Estructura del hielo.** Las atracciones intermoleculares en la red tridimensional restringen a las moléculas sólo al movimiento vibratorio.

Cómo hacer predicciones cualitativas sobre el ΔS

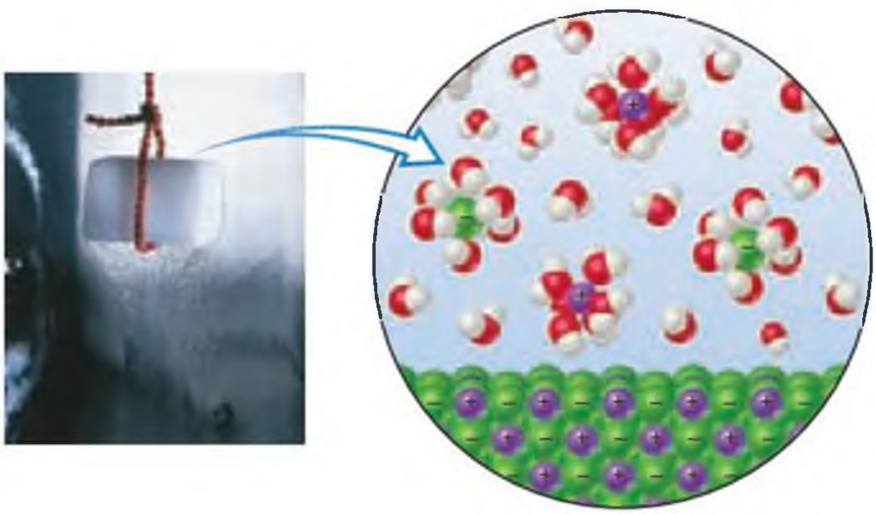
Por lo general no es difícil elaborar una imagen mental para estimar en forma cualitativa cómo cambia la entropía de un sistema cambia durante un proceso sencillo. En la mayoría de los casos, un aumento en el número de microestados, y por lo tanto un aumento de entropía, es paralelo a un aumento de

1. temperatura
2. volumen
3. número de partículas que se mueven independientemente

Por lo tanto, en general podemos hacer predicciones cualitativas sobre los cambios de entropía si nos enfocamos en estos factores. Por ejemplo, cuando el agua se evapora, las moléculas se dispersan en un volumen más grande. Debido a que ocupan un mayor volumen, hay un aumento en su libertad de movimiento, lo que origina más microestados disponibles y por lo tanto un aumento de entropía.

Considere la fusión del hielo. La estructura rígida de las moléculas de agua que aparecen en la figura 19.9 ▲, restringe el movimiento a sólo pequeñas vibraciones a través del cristal. En contraste, las moléculas del agua líquida son libres de moverse entre sí (traslación), de girar (rotación) y de vibrar. Por lo tanto, durante la fusión, el número de microestados disponibles aumenta y también lo hace la entropía.

Cuando un sólido iónico, como el KCl, se disuelve en agua, una mezcla de agua y iones reemplaza al sólido puro y al agua pura (Figura 19.10 ▼). Los iones ahora se mueven en un volumen más grande y poseen más energía de movimiento que en el sólido rígido. Sin embargo, debemos tener cuidado, ya que las moléculas de agua se mantienen alrededor de los iones como agua de hidratación. ∞ (Sección 13.1) Estas moléculas de agua tienen menos energía de movimiento que antes, ya que ahora están confinadas al entorno inmediato de los iones. Entre más grande es la carga de un ion, más intensas son las atracciones ion-dipolo que mantienen juntos al ion y al agua y, por consiguiente, restringen los movimientos. De este modo, aun cuando el proceso de disolución en general está acompañado por un aumento neto de entropía, la disolución de sales con iones altamente cargados puede dar como resultado una *disminución* neta de entropía.



▶ **Figura 19.10 Disolución de un sólido iónico en agua.** Los iones se dispersan más y aumenta la aleatoriedad de sus movimientos, pero las moléculas de agua que hidratan a los iones se vuelven menos aleatorias.

▲ **Figura 19.11 Cambio de entropía para una reacción.** Una disminución en el número de moléculas gaseosas da lugar a una disminución en la entropía del sistema. Cuando el $NO(g)$ y el $O_2(g)$ reaccionan para formar $NO_2(g)$ (derecha), el número de moléculas gaseosas disminuye. Los átomos tienen menos grados de libertad debido a que se forman nuevos enlaces N—O y la entropía disminuye.

Las mismas ideas aplican a los sistemas que involucran reacciones químicas. Considere la reacción entre el óxido nítrico gaseoso y el oxígeno gaseoso para formar dióxido de nitrógeno gaseoso:

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad [19.7]$$

En este caso la reacción da como resultado una disminución en el número de moléculas; tres moléculas de reactivos gaseosos forman dos moléculas de productos gaseosos (Figura 19.11 ◄). La formación de nuevos enlaces N—O reduce los movimientos de los átomos del sistema. La formación de nuevos enlaces disminuye el *número de grados de libertad*, o formas de movimiento, disponibles para los átomos. Es decir, los átomos tienen menos libertad de movimiento de forma aleatoria, debido a la formación de nuevos enlaces. La disminución del número de moléculas y la disminución resultante en el movimiento origina menos microestados disponibles y por lo tanto una disminución en la entropía del sistema.

En resumen, por lo general esperamos que la entropía del sistema aumente en el caso de los procesos en los que

1. Se formen gases a partir de sólidos o líquidos.
2. Se formen líquidos o disoluciones a partir de sólidos.
3. El número de moléculas de gas aumenta durante una reacción química.

EJERCICIO RESUELTO 19.3 | Predicción del signo de ΔS

Prediga si ΔS es positivo o negativo en cada uno de los siguientes procesos, suponiendo que cada uno ocurre a temperatura constante:

(a) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$
(b) $Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$
(c) $4\,Fe(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s)$
(d) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g)$

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos cuatro ecuaciones y se nos pide predecir el signo de ΔS para cada reacción química.

Estrategia: El signo de ΔS será positivo su hay un aumento de temperatura, un aumento en el volumen en el que se mueven las moléculas o un aumento en el número de partículas gaseosas en la reacción. La pregunta indica que la temperatura es constante. Entonces, debemos evaluar cada ecuación con los otros dos factores en mente.

Resolución:
(a) La evaporación de un líquido es acompañada por un gran aumento de volumen. Un mol de agua (18 g) ocupa cerca de 18 mL en forma líquida y si pudiera existir como gas a TPE, ocuparía 22.4 L. Como las moléculas se distribuyen a través de un volumen mucho más grande en el estado gaseoso que en el estado líquido, un aumento en la libertad de movimiento acompaña a la evaporación. Por lo tanto, ΔS es positivo.
(b) En este proceso, los iones, los cuales están libres para moverse a través del volumen de la disolución, forman un sólido en el que son confinados a un volumen más pequeño y limitados a posiciones mucho más restringidas. Entonces, ΔS es negativo.
(c) Las partículas de un sólido están confinadas en posiciones específicas y tienen menos formas de moverse (menos microestados) que las moléculas de un gas. Como el O_2 gaseoso se convierte en parte del producto sólido Fe_2O_3, ΔS es negativo.
(d) El número de moles de los gases es el mismo en ambos lados de la ecuación, y entonces el cambio de entropía será pequeño. El signo de ΔS es imposible de predecir de acuerdo con nuestras explicaciones hasta el momento, pero podemos predecir que ΔS será cercano a cero.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Indique si cada uno de los siguientes procesos produce un aumento o una disminución de la entropía del sistema:

(a) $CO_2(s) \longrightarrow CO_2(g)$
(b) $CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$
(c) $HCl(g) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$
(d) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$

Respuestas: **(a)** aumento, **(b)** disminución, **(c)** disminución, **(d)** disminución.

EJERCICIO RESUELTO 19.4 | **Predicción de la muestra de materia que tiene entropía más elevada**

De cada par, elija la muestra de materia que tiene la entropía más elevada y explique su elección: **(a)** 1 mol de NaCl(*s*) o 1 mol de HCl(*g*) a 25 °C, **(b)** 2 moles de HCl(*g*) o 1 mol de HCl(*g*) a 25 °C, **(c)** 1 mol de HCl(*g*) o 1 mol de Ar(*g*) a 298 K.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos seleccionar el sistema con entropía más elevada en cada uno de los pares.

Estrategia: Para hacerlo, analizamos el estado del sistema y la complejidad de las moléculas que contiene.

Resolución: **(a)** El HCl gaseoso tiene la entropía más elevada debido a que los gases tienen más movimientos disponibles que los sólidos. **(b)** La muestra que contiene 2 moles de HCl tiene el doble del número de moléculas que la muestra que contiene 1 mol. Por lo tanto, la muestra de 2 moles tiene el doble de microestados y el doble de entropía cuando se encuentran a la misma presión. **(c)** La muestra de HCl tiene la entropía más elevada debido a que la molécula de HCl es capaz de almacenar energía en más formas que el Ar. Las moléculas de HCl pueden rotar y vibrar; los átomos de Ar no pueden.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Elija la sustancia con la entropía más elevada en cada caso: **(a)** 1 mol de $H_2(g)$ a TPE o 1 mol de $H_2(g)$ a 100 °C y 0.5 atm, **(b)** 1 mol de $H_2O(s)$ a 0 °C o 1 mol de $H_2O(l)$ a 25 °C, **(c)** 1 mol de $H_2(g)$ a TPE o 1 mol de $SO_2(g)$ a TPE, **(d)** 1 mol de $N_2O_4(g)$ a TPE o 2 moles de $NO_2(g)$ a TPE.

Respuestas: **(a)** 1 mol de $H_2(g)$ a 100 °C y 0.5 atm; **(b)** 1 mol de $H_2O(l)$ a 25 °C; **(c)** 1 mol de $SO_2(g)$ a TPE, **(d)** 2 moles de $NO_2(g)$ a TPE.

La química y la vida — LA ENTROPÍA Y LA VIDA

La hoja de ginkgo que aparece en la figura 19.12(a) ▶ revela patrones hermosos de forma y color. Tanto los sistemas vegetales como los sistemas animales, incluyendo los de los humanos, son estructuras increíblemente complejas en las que una gran variedad de sustancias se juntan en formas organizadas para formar células, tejidos y sistemas de órganos. Estos componentes deben funcionar en sincronía para que el organismo como un todo sea viable. Si tan sólo uno de los sistemas clave se aleja de su estado óptimo, el organismo como un todo puede morir.

Para crear un sistema vivo a partir de las moléculas que lo componen (como una hoja de ginkgo a partir de moléculas de azúcar, moléculas de celulosa y las otras sustancias presentes en la hoja) se requiere una reducción muy grande de entropía. Entonces, parecería que los sistemas vivos podrían no cumplir la segunda ley de la termodinámica. Parecen que de manera espontánea se vuelven más, no menos, organizados conforme se desarrollan. Sin embargo, para tener una visión completa, debemos tomar en cuenta al entorno.

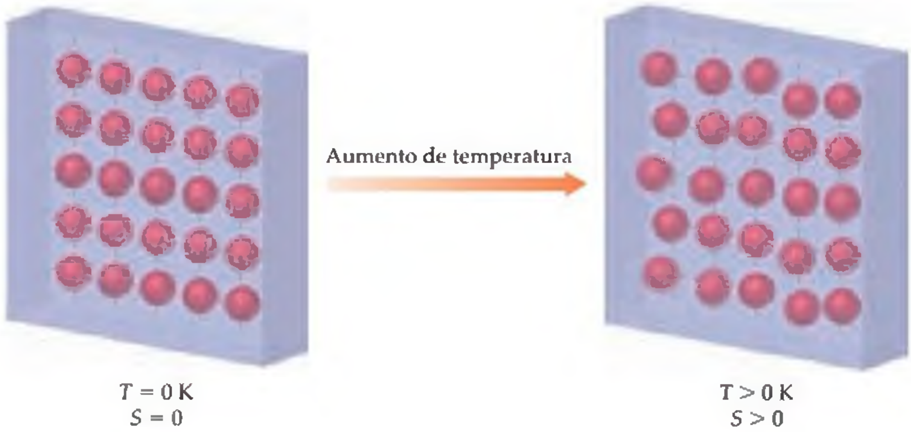
Sabemos que un sistema puede moverse hacia una menor entropía si realizamos un trabajo sobre éste (es decir, si suministramos energía al sistema de forma muy específica). Cuando realizamos trabajo sobre un gas, por ejemplo, comprimiéndolo isotérmicamente, la entropía del gas disminuye. La energía para realizar el trabajo es proporcionada por el entorno y en el proceso el cambio neto de entropía del universo es positivo.

Lo sorprendente de los sistemas vivos es que están organizados para absorber la energía de su entorno de forma espontánea. Algunos organismos unicelulares, llamados *autótrofos*, capturan la energía de la luz del Sol y la almacenan en moléculas como azúcares y grasas [Figura 19.12(b)]. Otros, llamados *heterótrofos*, absorben las moléculas de los alimentos de su entorno y después rompen los enlaces de estas moléculas para obtener la energía que necesitan. Sin embargo, cualquiera que sea su modo de existencia, los sistemas vivos obtienen su orden a expensas del entorno. Cada célula existe a expensas de un aumento en la entropía del universo.

(a)

(b)

▲ **Figura 19.12 Entropía y vida.** (a) Esta hoja de ginkgo representa un sistema vivo muy organizado. (b) Las cianobacterias absorben energía luminosa y la utiliza para sintetizar las sustancias necesarias para crecer.



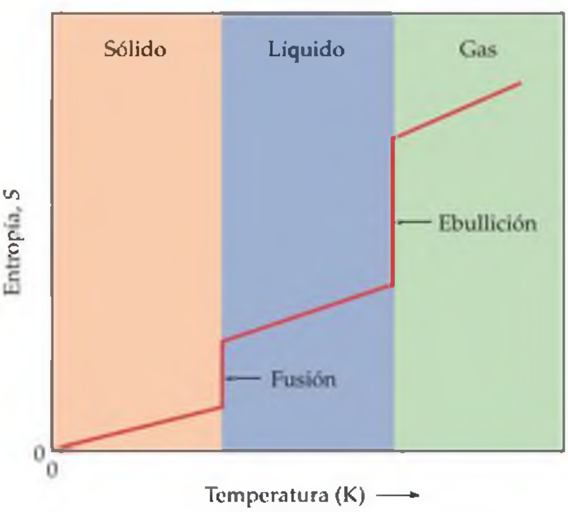
▶ **Figura 19.13 Un sólido cristalino perfectamente ordenado a 0 K y por arriba de 0 K.** En el cero absoluto (izquierda), todas las unidades de la red se encuentran en sus sitios de red, desprovistas de movimiento térmico. Conforme la temperatura se eleva por arriba de los 0 K (derecha), los átomos o moléculas ganan energía y su movimiento vibratorio aumenta.

La tercera ley de la termodinámica

Si disminuimos la energía térmica de un sistema mediante una disminución de temperatura, la energía almacenada en las formas de movimiento de traslación, vibración y rotación disminuye. Entre menos energía haya almacenada, la entropía del sistema desciende. Si seguimos bajando la temperatura, ¿alcanzamos un estado en el que estos movimientos cesan prácticamente, un punto descrito por un solo microestado? De esta cuestión se ocupa la **tercera ley de la termodinámica**, la cual establece que *la entropía de una sustancia cristalina pura en el cero absoluto es cero*: $S(0\,\text{K}) = 0$.

La figura 19.13 ▲ muestra en forma esquemática un sólido cristalino puro. En el cero absoluto, todas las unidades de la red no tienen movimiento térmico. Por lo tanto, hay un solo microestado. Como resultado, $S = k \ln W = k \ln 1 = 0$. Conforme aumenta la temperatura a partir del cero absoluto, los átomos o moléculas del cristal ganan energía en forma de movimiento vibratorio alrededor de sus posiciones en la red. Entonces, los grados de libertad del cristal aumentan. La entropía de la red entonces aumenta con la temperatura, debido a que el movimiento vibratorio ocasiona que los átomos o moléculas tengan un mayor número de microestados disponibles.

¿Qué le ocurre a la entropía de una sustancia si seguimos calentándola? La figura 19.14 ◀ es una gráfica de cómo varía la entropía de una sustancia típica con la temperatura. Vemos que la entropía del sólido continúa aumentando de manera uniforme cuando la temperatura aumenta hacia el punto de fusión del sólido. Cuando el sólido se funde, los enlaces que unen a los átomos o moléculas se rompen y las partículas quedan libres para moverse alrededor de todo el volumen de la sustancia. Los grados de libertad adicionales de las moléculas individuales permiten una mayor dispersión de la energía de la sustancia y, por consiguiente, aumenta su entropía. Por lo tanto vemos un aumento pronunciado de entropía en el punto de fusión. Una vez que todo el sólido se ha fundido para formar un líquido, la temperatura aumenta de nuevo y con ella la entropía.



▲ **Figura 19.14 La entropía como una función de la temperatura.** La entropía aumenta conforme se incrementa la temperatura de un sólido cristalino a partir del cero absoluto. Los saltos verticales de la entropía corresponden a los cambios de fase.

En el punto de ebullición del líquido, ocurre otro aumento abrupto en la entropía. Podemos entender este incremento como resultado del aumento de volumen en el que se encuentran las moléculas. Cuando el gas se calienta más, la entropía aumenta de manera uniforme a medida que se almacena más energía en el movimiento de traslación de las moléculas de gas. A mayores temperaturas, la distribución de las velocidades moleculares se dispersa hacia los valores más elevados. ∞ (Figura 10.18) La mayoría de las moléculas tienen velocidades que difieren mucho del valor más probable. La expansión del intervalo de velocidades de las moléculas de gas da lugar a un aumento de entropía.

Las conclusiones generales a las que llegamos analizando la figura 19.14 son consistentes con lo que vimos antes. La entropía en general aumenta cuando aumenta la temperatura, ya que la energía de movimiento incrementada puede dispersarse de más formas. Además, las entropías de las fases de una sustancia dada siguen el orden $S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{gas}}$. Este ordenamiento coincide bien con nuestra imagen sobre el número de microestados disponibles para los sólidos, líquidos y gases.

PIÉNSELO UN POCO

Si se le dice que la entropía de cierto sistema es cero, ¿qué sabe sobre el sistema?

19.4 CAMBIOS DE ENTROPÍA EN LAS REACCIONES QUÍMICAS

En la sección 5.5 explicamos cómo se utilizaba la calorimetría para medir el ΔH de las reacciones químicas. No existe un método sencillo comparable para medir el ΔS de una reacción. Sin embargo, a partir de mediciones experimentales sobre la variación de la capacidad calorífica con respecto a la temperatura podemos determinar el valor absoluto de la entropía, S, para muchas sustancias a cualquier temperatura (la teoría y los métodos utilizados para estas mediciones y cálculos están fuera del alcance de este libro). Las entropías absolutas se basan en el punto de referencia de entropía cero para sólidos cristalinos perfectos a 0 K (la tercera ley). Las entropías en general se tabulan como cantidades molares, en unidades de joules por mol-kelvin (J/mol-K).

Los valores de entropía molar de las sustancias en sus estados estándar se conocen como **entropías molares estándar** y se designan como $S°$. El estado estándar de cualquier sustancia se define como la sustancia pura a 1 atm de presión.* La tabla 19.2 ▸ presenta los valores de $S°$ para varias sustancias a 298 K; el apéndice C presenta una lista más extensa.

TABLA 19.2 ■ Entropías molares estándar de sustancias seleccionadas a 298 K

Sustancia	$S°$, J/mol-K
Gases	
$H_2(g)$	130.6
$N_2(g)$	191.5
$O_2(g)$	205.0
$H_2O(g)$	188.8
$NH_3(g)$	192.5
$CH_3OH(g)$	237.6
$C_6H_6(g)$	269.2
Líquidos	
$H_2O(l)$	69.9
$CH_3OH(l)$	126.8
$C_6H_6(l)$	172.8
Sólidos	
$Li(s)$	29.1
$Na(s)$	51.4
$K(s)$	64.7
$Fe(s)$	27.23
$FeCl_3(s)$	142.3
$NaCl(s)$	72.3

Podemos hacer varias observaciones con respecto a los valores $S°$ de la tabla 19.2:

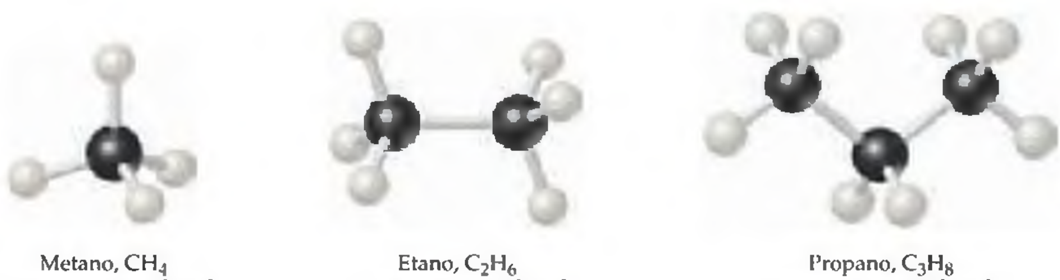
1. A diferencia de las entalpías de formación, las entropías molares estándar de los elementos a la temperatura de referencia de 298 K *no* son cero.
2. Las entropías molares estándar de los gases son mayores que las de los líquidos y sólidos, lo que es consistente con nuestra interpretación sobre las observaciones experimentales, como muestra la figura 19.14.
3. Las entropías molares estándar por lo general aumentan cuando aumenta la masa molar. [Compare $Li(s)$, $Na(s)$ y $K(s)$].
4. Las entropías molares estándar por lo general aumentan cuando aumenta el número de átomos en la fórmula de una sustancia.

El punto 4 se relaciona con el movimiento molecular (Sección 19.3). En general, el número de grados de libertad de una molécula aumenta cuando aumenta el número de átomos, y por lo tanto el número de microestados disponibles también aumenta. La figura 19.15 ▾ compara las entropías molares estándar de tres hidrocarburos. Observe cómo aumenta la entropía cuando aumenta el número de átomos en la molécula.

El cambio de entropía de una reacción química es igual a la suma de las entropías de los productos menos la suma de las entropías de los reactivos:

$$\Delta S° = \sum nS°(\text{productos}) - \sum mS°(\text{reactivos}) \qquad [19.8]$$

Como en la ecuación 5.31, los coeficientes n y m son los coeficientes de la ecuación química, como ilustra el Ejemplo resuelto 19.5.



Metano, CH_4
$S° = 186.3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$

Etano, C_2H_6
$S° = 229.6\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$

Propano, C_3H_8
$S° = 270.3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$

▾ **Figura 19.15 Entropías molares.** En general, entre más compleja es una molécula (es decir, tiene el mayor número de átomos), mayor es la entropía molar de la sustancia, como ilustra esta figura mediante las entropías molares de tres hidrocarburos sencillos.

La presión estándar utilizada en termodinámica ya no es 1 atm, sino que se basa en la unidad SI para la presión, el pascal (Pa). La presión estándar es 10^5 Pa, una cantidad conocida como un bar: 1 bar = 10^5 Pa = 0.987 atm. Como 1 bar difiere de 1 atm en solo 1.3%, continuaremos refiriéndonos a la presión estándar como 1 atm.

EJERCICIO RESUELTO 19.5 | Cálculo de ΔS a partir de entropías tabuladas

Calcule el $\Delta S°$ para la síntesis de amoniaco a partir de $N_2(g)$ y $H_2(g)$ a 298 K:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el cambio de entropía para la síntesis de $NH_3(g)$ a partir de los elementos que lo constituyen.

Estrategia: Podemos realizar este cálculo utilizando la ecuación 19.8 y los valores de entropía molar estándar de los reactivos y productos, los cuales aparecen en la tabla 19.2 y en el apéndice C.

Resolución: Utilizando la ecuación 19.8, tenemos

$$\Delta S° = 2S°(NH_3) - [S°(N_2) + 3S°(H_2)]$$

Sustituyendo los valores de $S°$ apropiados de la tabla 19.2, obtenemos

$$\Delta S° = (2\ \text{mol})(192.5\ \text{J/mol-K}) - [(1\ \text{mol})(191.5\ \text{J/mol-K}) + (3\ \text{mol})(130.6\ \text{J/mol-K})]$$
$$= -198.3\ \text{J/K}$$

Comprobación: El valor de $\Delta S°$ es negativo, lo que concuerda con nuestra predicción cualitativa basada en la disminución del número de moléculas de gas durante la reacción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando las entropías estándar del apéndice C, calcule el cambio de entropía estándar, $\Delta S°$, para la siguiente reacción a 298 K:

$$Al_2O_3(s) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,Al(s) + 3\,H_2O(g)$$

Respuesta: 180.39 J/K.

Cambios de entropía en el entorno

Utilizamos los valores tabulados de entropía absoluta para calcular el cambio de entropía estándar de un sistema, de la misma manera como se realiza para una reacción química, como acabamos de describir. Pero, ¿qué sucede con el cambio de entropía en el entorno? En la sección 19.2 encontramos esta situación, pero es bueno volver a revisarla ahora que estamos analizando las reacciones químicas.

Debemos reconocer que el entorno sirve esencialmente como una gran fuente de calor a temperatura constante (o pozo de calor, si el calor fluye del sistema hacia el entorno). El cambio de entropía del entorno dependerá de cuánto calor absorbe o libera el sistema. En el caso de un proceso isotérmico, el cambio de entropía del entorno está dado por

$$\Delta S_{entorno} = \frac{-q_{sis}}{T}$$

Para una reacción que ocurre a presión constante, q_{sis} es simplemente el cambio de entalpía de la reacción, ΔH. Por lo tanto, podemos escribir

$$\Delta S_{entorno} = \frac{-\Delta H_{sis}}{T} \quad [19.9]$$

Para la reacción del Ejercicio resuelto 19.5, la formación de amoniaco a partir de $H_2(g)$ y $N_2(g)$ a 298 K, q_{sis} es el cambio de entalpía de la reacción bajo condiciones estándar, $\Delta H°$. ∞ (Sección 5.7) Utilizando los procedimientos descritos en la sección 5.7, tenemos

$$\Delta H°_{rxn} = 2\Delta H_f°[NH_3(g)] - 3\Delta H_f°[H_2(g)] - \Delta H_f°[N_2(g)]$$
$$= 2(-46.19\ \text{kJ}) - 3(0\ \text{kJ}) - (0\ \text{kJ}) = -92.38\ \text{kJ}$$

Entonces, a 298 K la formación de amoniaco a partir de $H_2(g)$ y $N_2(g)$ es exotérmica. La absorción del calor liberado por el sistema da como resultado un aumento en la entropía del entorno:

$$\Delta S°_{entorno} = \frac{92.38\ \text{kJ}}{298\ \text{K}} = 0.310\ \text{kJ/K} = 310\ \text{J/K}$$

Observe que la magnitud de la entropía ganada por el entorno es mayor que la perdida por el sistema (como calculamos en el Ejercicio resuelto 19.5):

$$\Delta S^\circ_{\text{univ}} = \Delta S^\circ_{\text{sis}} + \Delta S^\circ_{\text{entorno}} = -198.3\ \text{J/K} + 310\ \text{J/K} = 112\ \text{J/K}$$

Como $\Delta S^\circ_{\text{univ}}$ es positivo para cualquier reacción espontánea, este cálculo indica que cuando el $NH_3(g)$, $H_2(g)$ y $N_2(g)$ están juntos a 298 K en sus estados estándar (cada uno a 1 atm de presión), el sistema de reacción se moverá espontáneamente hacia la formación de $NH_3(g)$. Recuerde que mientras los cálculos termodinámicos indiquen que la formación del amoniaco es espontánea, nada nos indican sobre la velocidad a la que se forma el amoniaco. Para establecer el equilibrio de este sistema dentro de un periodo razonable se necesita un catalizador, como vimos en la sección 15.7.

PIÉNSELO UN POCO

Si un proceso es exotérmico, ¿la entropía del entorno (1) siempre aumenta, (2) siempre disminuye o (3) algunas veces aumenta y otras disminuye, según el proceso?

19.5 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Hemos visto ejemplos de procesos endotérmicos que son espontáneos, como la disolución de nitrato de amonio en agua. ∞ (Sección 13.1) En nuestra explicación sobre el proceso de disolución aprendimos que un proceso endotérmico espontáneo debe ser acompañado por un aumento en la entropía del sistema. Sin embargo, también encontramos procesos que son espontáneos y aún avanzan con una *disminución* de la entropía del sistema, como la formación altamente exotérmica del cloruro de sodio a partir de los elementos que lo componen. ∞ (Sección 8.2) Los procesos espontáneos que resultan en una disminución de la entropía del sistema siempre son exotérmicos. Por lo tanto, la espontaneidad de una reacción parece involucrar dos conceptos termodinámicos, la entalpía y la entropía.

Debe existir alguna forma de utilizar ΔH y ΔS para predecir si una reacción dada que ocurre a temperatura y presión constantes será espontánea. La forma de hacerlo la desarrolló por primera vez el matemático estadounidense J. Willard Gibbs (1839-1903). Gibbs (Figura 19.16 ▶) propuso una nueva función de estado, ahora conocida como **energía libre de Gibbs** (o simplemente **energía libre**). La energía libre de Gibbs, G, de un estado se define como

▲ **Figura 19.16 Josiah Willard Gibbs (1839-1903).** Gibbs fue la primera persona en obtener un doctorado en ciencias por parte de una universidad estadounidense (Yale, 1863). Desde 1871 hasta su muerte, impartió la cátedra de físico-matemáticas en Yale. Desarrolló gran parte de los fundamentos teóricos que dieron lugar al desarrollo de la termodinámica química.

$$G = H - TS \qquad [19.10]$$

donde T es la temperatura absoluta. Para un proceso que ocurre a temperatura constante, el cambio en la energía libre del sistema, ΔG, está dado por la expresión

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad [19.11]$$

Bajo condiciones estándar, esta ecuación se vuelve

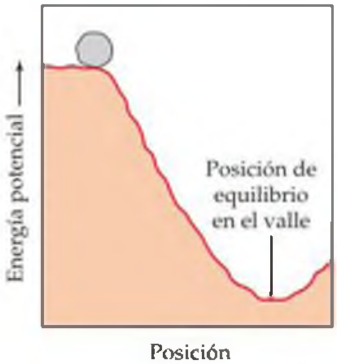
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad [19.12]$$

Para ver cómo se relaciona la función de estado G con la espontaneidad de reacción, recuerde que para una reacción que ocurre a temperatura y presión constantes

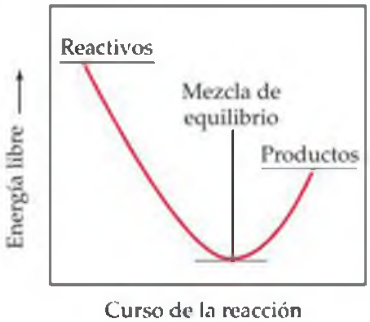
$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{entorno}} = \Delta S_{\text{sis}} + \left(\frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T}\right)$$

Si multiplicamos ambos lados por $(-T)$, obtenemos

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}} \qquad [19.13]$$



(a)



(b)

▲ **Figura 19.17 Energía potencial y energía libre.** Analogía entre el cambio de energía potencial gravitacional de una roca grande que desciende rodando por una colina (a) y el cambio de energía libre de una reacción espontánea (b). La posición de equilibrio de (a) está dada por la energía potencial gravitacional mínima disponible para el sistema. La posición de equilibrio en (b) está dada por la energía libre mínima disponible para el sistema.

Si comparamos la ecuación 19.13 con la ecuación 19.11, vemos que el cambio de energía libre de un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, ΔG, es igual a $-T\Delta S_{univ}$. Sabemos que en el caso de los procesos espontáneos, ΔS_{univ} siempre es positivo, y por lo tanto $-T\Delta S_{univ}$ será negativo. Entonces, el signo de ΔG nos proporciona información extremadamente valiosa sobre la espontaneidad de los procesos que ocurren a temperatura y presión constantes. Si tanto T como P son constantes, la relación entre el signo de ΔG y la espontaneidad de una reacción es la siguiente:

1. Si ΔG es negativo, la reacción es espontánea en el sentido directo.
2. Si ΔG es cero, la reacción está en equilibrio.
3. Si ΔG es positivo, la reacción en el sentido directo no es espontánea; es necesario que el entorno realice un trabajo para que ésta ocurra. Sin embargo, la reacción inversa será espontánea.

Es más conveniente utilizar ΔG como un criterio de espontaneidad que utilizar ΔS_{univ}, ya que ΔG se relaciona solamente con el sistema y evita la complicación de tener que analizar el entorno.

Con frecuencia se plantea una analogía entre el cambio de energía libre durante una reacción espontánea y el cambio de energía potencial cuando una gran roca rueda hacia abajo por una colina. La energía potencial en un campo gravitacional "dirige" la roca hasta que llega a un estado de energía potencial mínima en el valle [Figura 19.17(a) ◄]. De forma similar, la energía libre de un sistema químico disminuye hasta que alcanza un valor mínimo [Figura 19.17(b)]. Cuando se alcanza este mínimo, existe un estado de equilibrio. *En cualquier proceso espontáneo a temperatura y presión constantes, la energía libre siempre disminuye.*

Como una ilustración específica de estos conceptos, retomemos el proceso Haber para la síntesis de amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno, el cual explicamos muy bien en el capítulo 15:

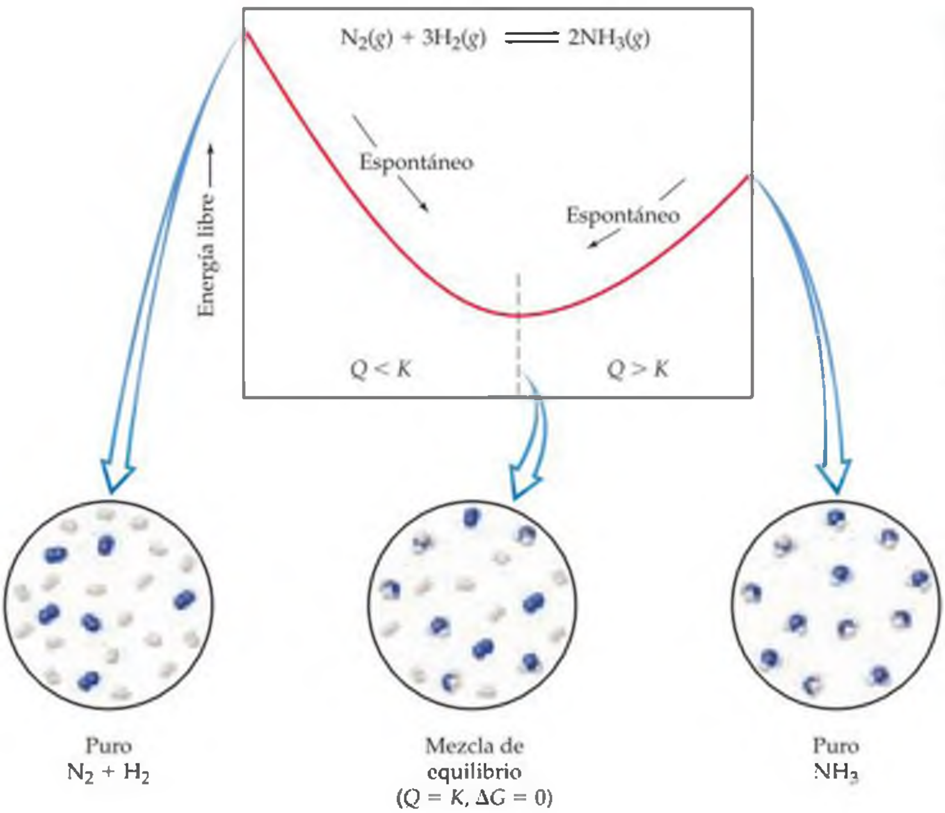
$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Imagine que tenemos un recipiente de reacción que nos permite mantener la temperatura y la presión constantes, y que tenemos un catalizador que permite que la reacción avance a una velocidad razonable. ¿Qué ocurrirá si colocamos en el recipiente un cierto número de moles de N_2 y tres veces ese número de moles de H_2? Como vimos en la figura 15.3(a), el N_2 y el H_2 reaccionan de manera espontánea para formar NH_3 hasta que se alcanza el equilibrio. De forma similar, la figura 15.3(b) demuestra que si introducimos al recipiente NH_3 puro, se descompondrá espontáneamente para formar N_2 y H_2 hasta alcanzar el equilibrio. En cada caso la energía libre del sistema disminuye hacia el equilibrio, lo cual representa un mínimo en la energía libre. La figura 19.18 ► ilustra estos casos.

PIÉNSELO UN POCO

Mencione un criterio de espontaneidad primero en términos de entropía y después en términos de energía libre.

Éste es un buen momento para recordar el significado del cociente de reacción, Q, de un sistema que no está en equilibrio. ∞ (Sección 15.6) Recuerde que cuando $Q < K$, hay un exceso de reactivos con respecto a los productos. La reacción avanzará de manera espontánea en el sentido directo para alcanzar el equilibrio. Cuando $Q > K$, la reacción avanzará de manera espontánea en el sentido inverso. En el equilibrio, $Q = K$. En la figura 19.18 ilustramos estos puntos. En la sección 19.7 veremos cómo utilizar el valor de Q para calcular el valor de ΔG en el caso de los sistemas que no están en equilibrio.



◀ **Figura 19.18 Energía libre y equilibrio.** En la reacción $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$, si la mezcla de reacción tiene demasiado N_2 y H_2 con respecto al NH_3 (izquierda), el equilibrio está muy desplazado hacia la izquierda ($Q < K$) y el NH_3 se forma espontáneamente. Si hay demasiado NH_3 en la mezcla (derecha), el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha ($Q > K$) y el NH_3 se descompone espontáneamente en N_2 y H_2. Ambos procesos espontáneos "van hacia abajo" en energía libre. En el equilibrio (centro), $Q = K$ y la energía libre se encuentra en el mínimo ($\Delta G = 0$).

EJERCICIO RESUELTO 19.6 | Cálculo del cambio de energía libre a partir del $\Delta H°$, T y $\Delta S°$

Calcule el cambio de energía libre estándar para la formación de $NO(g)$ a partir de $N_2(g)$ y $O_2(g)$ a 298 K:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g)$$

dado que $\Delta H° = 180.7$ kJ y $\Delta S° = 24.7$ J/K. ¿La reacción es espontánea bajo estas condiciones?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular $\Delta G°$ para la reacción indicada (dados $\Delta H°$, $\Delta S°$ y T) y predecir si la reacción es espontánea bajo condiciones estándar a 298 K.

Estrategia: Para calcular $\Delta G°$, utilizamos la ecuación 19.12, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. Para determinar si la reacción es espontánea en condiciones estándar, vemos el signo de $\Delta G°$.

Resolución:

$$\begin{aligned}\Delta G° &= \Delta H° - T\Delta S° \\ &= 180.7\text{ kJ} - (298\text{ K})(24.7\text{ J/K})\left(\frac{1\text{ kJ}}{10^3\text{ J}}\right) \\ &= 180.7\text{ kJ} - 7.4\text{ kJ} \\ &= 173.3\text{ kJ}\end{aligned}$$

Como $\Delta G°$ es positivo, la reacción no es espontánea bajo condiciones estándar a 298 K.

Comentario: Observe que tuvimos que convertir las unidades del término $T\Delta S°$ a kJ para que pudiéramos agregarlo al término $\Delta H°$, cuyas unidades son kJ.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una reacción en particular tiene un $\Delta H° = 24.6$ kJ y $\Delta S° = 132$ J/K a 298 K. Calcule $\Delta G°$. ¿La reacción es espontánea bajo estas condiciones?
Respuesta: $\Delta G° = -14.7$ kJ; la reacción es espontánea.

TABLA 19.3 ■ Convenciones utilizadas para establecer las energías libres estándar

Estado de la materia	Estado estándar
Sólido	Sólido puro
Líquido	Líquido puro
Gas	1 atm de presión
Disolución	Concentración 1 *M*
Elementos	La energía libre estándar de formación de un elemento en su estado estándar se define como cero

Energía libre estándar de formación

La energía libre es una función de estado, como la entalpía. Podemos tabular las **energías libres estándar de formación** de las sustancias, así como podemos tabular las entalpías de formación estándar. (Sección 5.7) Es importante recordar que los valores estándar de estas funciones implican un conjunto particular de condiciones, o estados estándar. El estado estándar de las sustancias gaseosas es 1 atm de presión. En el caso de sustancias sólidas, el estado estándar es el sólido puro; en el caso de los líquidos, el líquido puro. Para las sustancias en disolución, el estado estándar es normalmente a concentración de 1 *M* (en un trabajo muy exacto puede ser necesario hacer ciertas correcciones, pero no debemos preocuparnos por esto). La temperatura que en general se elige para efectos de tabulación de datos es 25 °C, pero también calcularemos $\Delta G°$ a otras temperaturas. Así como para los calores estándar de formación, las energías libres de los elementos en sus estados estándar se fijan en cero. Esta elección arbitraria sobre un punto de referencia no tiene efecto sobre la cantidad que nos interesa, es decir, la *diferencia* en la energía libre entre los reactivos y los productos. Las reglas sobre los estados estándar aparecen resumidas en la tabla 19.3 ◄. En el apéndice C aparece un listado de las energías libres estándar de formación, designado como $\Delta G_f°$.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué indica el superíndice ° cuando se le asocia con una cantidad termodinámica como en el caso de $\Delta H°$, $\Delta S°$ o $\Delta G°$?

Las energías libres estándar de formación son útiles para calcular el *cambio de energía libre estándar* de los procesos químicos. El procedimiento es análogo al cálculo de $\Delta H°$ (Ecuación 5.31) y $\Delta S°$ (Ecuación 19.8):

$$\Delta G° = \sum n\Delta G_f°(\text{productos}) - \sum m\Delta G_f°(\text{reactivos}) \qquad [19.14]$$

Un panorama detallado ¿QUÉ TIENE DE "LIBRE" LA ENERGÍA LIBRE?

La energía libre de Gibbs es una cantidad termodinámica notable. Debido a que muchas reacciones químicas se llevan a cabo bajo condiciones de presión y temperatura casi constantes, los químicos, bioquímicos e ingenieros utilizan el signo y la magnitud de ΔG como herramientas muy útiles para el diseño e implementación de reacciones químicas y bioquímicas. En lo que resta de este capítulo y del libro veremos ejemplos de la utilidad de ΔG. Pero, ¿qué tiene de "libre" la energía libre?

Hemos visto que podemos utilizar el signo de ΔG para concluir si una reacción es espontánea, no espontánea o si está en equilibrio. La magnitud de ΔG también es importante. Una reacción en la que ΔG es grande y negativo, como en la combustión de la gasolina, es mucho más capaz de realizar trabajo sobre el entorno que una reacción en la que ΔG es pequeño y negativo, como el hielo cuando se funde a temperatura ambiente. De hecho, la termodinámica nos indica que *el cambio de energía libre de un proceso, ΔG, es igual al máximo trabajo útil que puede realizar el sistema sobre su entorno durante un proceso espontáneo que ocurre a temperatura y presión constantes*:

$$\Delta G = -w_{\text{máx}} \qquad [19.15]$$

En otras palabras, ΔG da el límite teórico de cuánto trabajo puede realizar un proceso. Esta relación explica por qué ΔG se conoce como energía *libre*. Es la parte del cambio de energía de una reacción espontánea que es libre de realizar trabajo útil. La energía restante entra al ambiente como calor.

Por ejemplo, cuando quemamos gasolina para mover un automóvil, sólo parte de la energía de la gasolina se utiliza para conducir el automóvil, realizando trabajo útil. El resto de la energía se disipa en el entorno en forma de calor, sin realizar trabajo útil, como muestra la figura 19.19 ▼. La eficiencia de la conversión de energía está dada por la relación del trabajo realizado comparado con la energía total utilizada.

En el caso de los procesos que no son espontáneos ($\Delta G > 0$), el cambio de energía libre es una medida de la cantidad *mínima* de trabajo que debe realizarse para hacer que el proceso ocurra. En casos reales siempre debemos hacer más que ésta cantidad mínima teórica, debido a las ineficiencias en la forma en que ocurre el cambio.

▲ **Figura 19.19 Conversión de energía.** Todas las conversiones de energía están acompañadas por la producción de calor, el cual entra al entorno sin realizar trabajo útil.

EJERCICIO RESUELTO 19.7 | Cálculo del cambio de energía libre estándar a partir de energías libres de formación

(a) Utilice los datos del apéndice C para calcular el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción a 298 K:

$$P_4(g) + 6\,Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(g)$$

(b) ¿Cuál es el $\Delta G°$ de la reacción inversa?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el cambio de energía libre para la reacción indicada y después determinar el cambio de la energía libre de la inversa.

Estrategia: Para realizar nuestra tarea, buscamos los valores de la energía libre que corresponden a los productos y reactivos y utilizamos la ecuación 19.14: multiplicamos las cantidades molares por los coeficientes de la ecuación balanceada y restamos el total para los reactivos del total correspondiente a los productos.

Resolución:

(a) El $Cl_2(g)$ se encuentra en su estado estándar, por lo que $\Delta G_f°$ es cero para este reactivo. Sin embargo, el $P_4(g)$ no se encuentra en su estado estándar, por lo que $\Delta G_f°$ no es cero para este reactivo. A partir de la ecuación balanceada y del apéndice C, tenemos:

$$\begin{aligned}\Delta G°_{rxn} &= 4\,\Delta G_f°[PCl_3(g)] - \Delta G_f°[P_4(g)] - 6\,\Delta G_f°[Cl_2(g)]\\ &= (4\text{ mol})(-269.6\text{ kJ/mol}) - (1\text{ mol})(24.4\text{ kJ/mol}) - 0\\ &= -1102.8\text{ kJ}\end{aligned}$$

El hecho de que $\Delta G°$ sea negativo nos indica que una mezcla de $P_4(g)$, $Cl_2(g)$ y $PCl_3(g)$ a 25 °C, cada uno presente a una presión parcial de 1 atm, reaccionaría espontáneamente en el sentido directo para formar más PCl_3. Sin embargo, recuerde que el valor de $\Delta G°$ no nos indica nada sobre la velocidad a la que ocurre la reacción.

(b) Recuerde que $\Delta G = G$ (productos) – G (reactivos). Si invertimos la reacción, invertimos las funciones de los reactivos y los productos. Así, al invertir la reacción el signo de ΔG cambia, exactamente como cambia al invertir la reacción el signo de ΔH. ∞ (Sección 5.4) Por lo tanto, utilizando el resultado del inciso (a):

$$4\,PCl_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6\,Cl_2(g) \qquad \Delta G° = +1102.8\text{ kJ}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando los datos del apéndice C, calcule $\Delta G°$ a 298 K para la combustión de metano: $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$.

Respuesta: -800.7 kJ.

EJERCICIO RESUELTO 19.8 | Estimación y cálculo de $\Delta G°$

En la sección 5.7 utilizamos la ley de Hess para calcular $\Delta H°$ para la combustión del gas propano a 298 K:

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2220\text{ kJ}$$

(a) *Sin utilizar datos del apéndice C*, prediga si el $\Delta G°$ de esta reacción es más o menos negativo que $\Delta H°$. **(b)** Utilice los datos del apéndice C para calcular el cambio de energía libre estándar para la reacción a 298 K. ¿Su predicción en el inciso (a) fue correcta?

SOLUCIÓN

Análisis: En el inciso (a) debemos predecir el valor de $\Delta G°$ con respecto al de $\Delta H°$, de acuerdo con la ecuación balanceada de la reacción. En el inciso (b) debemos calcular el valor de $\Delta G°$ y compararlo con nuestra predicción cualitativa.

Estrategia: El cambio de energía libre incorpora tanto el cambio de entalpía como el cambio de entropía en la reacción (Ecuación 19.11), por lo que bajo condiciones estándar:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Para determinar si $\Delta G°$ es más o menos negativo que $\Delta H°$, debemos determinar el signo del término $T\Delta S°$. T es la temperatura absoluta, 298 K, por lo que es un número positivo. Podemos predecir el signo de $\Delta S°$ observando la reacción.

Resolución:

(a) Vemos que los reactivos consisten en seis moléculas de gas y los productos consisten en tres moléculas de gas y cuatro moléculas de líquido. Por lo tanto, el número de moléculas de gas ha disminuido significativamente durante la reacción. Utilizando las reglas generales que explicamos en la sección 19.3 esperaríamos una disminución en el número de moléculas de gas para originar una disminución en la entropía del sistema; los productos tienen menos microestados disponibles que los reactivos. Por lo tanto esperamos que $\Delta S°$ y, por lo tanto, $T\Delta S°$ sean números negativos. Como estamos restando $T\Delta S°$, el cual es un número negativo, podríamos predecir que $\Delta G°$ es *menos negativo* que $\Delta H°$.

(b) Utilizando la ecuación 19.14 y los valores del apéndice C, calculamos el valor de $\Delta G°$

$$\Delta G° = 3\Delta G_f°[CO_2(g)] + 4\Delta G_f°[H_2O(l)] - \Delta G_f°[C_3H_8(g)] - 5\Delta G_f°[O_2(g)]$$
$$= 3 \text{ mol}(-394.4 \text{ kJ/mol}) + 4 \text{ mol}(-237.13 \text{ kJ/mol}) -$$
$$1 \text{ mol}(-23.47 \text{ kJ/mol}) - 5 \text{ mol}(0 \text{ kJ/mol}) = -2108 \text{ kJ}$$

Observe que hemos tenido cuidado de utilizar el valor de $\Delta G_f°$ para el $H_2O(l)$, como en el cálculo de los valores de ΔH, las fases de los reactivos y productos son importantes. Como predijimos, el $\Delta G°$ es menos negativo que el $\Delta H°$ debido a la disminución de la entropía durante la reacción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere la combustión del propano para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$ a 298 K: $C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$. ¿Esperaría que el $\Delta G°$ fuera más o menos negativo que el $\Delta H°$?

Respuesta: Más negativo.

19.6 ENERGÍA LIBRE Y TEMPERATURA

Hemos visto que las tabulaciones de $\Delta G_f°$, como las del apéndice C, permiten calcular el $\Delta G°$ para las reacciones a la temperatura estándar de 25 °C. Sin embargo, con frecuencia nos interesa analizar reacciones a otras temperaturas. ¿Cómo se ve afectado el cambio de energía libre por el cambio de temperatura? Veamos de nuevo la ecuación 19.11:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \underset{\text{Término de entalpía}}{\Delta H} + \underset{\text{Término de entropía}}{(-T\Delta S)}$$

Observe que hemos escrito la expresión de ΔG como una suma de dos contribuciones, un término de entalpía, ΔH, y un término de entropía, $-T\Delta S$. Como el valor de $-T\Delta S$ depende directamente de la temperatura absoluta T, ΔG variará con la temperatura. T es un número positivo en todas las temperaturas diferentes del cero absoluto. Sabemos que el término de entalpía, ΔH, puede ser positivo o negativo. El término de entropía, $-T\Delta S$, también puede ser positivo o negativo. Cuando ΔS es positivo, lo que significa que el estado final tiene mayor aleatoriedad (un mayor número de microestados) que el estado inicial, el término $-T\Delta S$ es negativo. Cuando ΔS es negativo, el término $-T\Delta S$ es positivo.

El signo de ΔG, el cual nos indica si un proceso es espontáneo, dependerá de los signos y magnitudes de ΔH y $-T\Delta S$. Cuando ΔH y $-T\Delta S$ son negativos, ΔG siempre será negativo y el proceso será espontáneo en todas las temperaturas. Asimismo, cuando ΔH y $-T\Delta S$ son positivos, ΔG siempre será positivo y el proceso no será espontáneo en todas las temperaturas (el proceso inverso será espontáneo en todas las temperaturas). Sin embargo, cuando ΔH y $-T\Delta S$ tienen signos opuestos, el signo de ΔG dependerá de las magnitudes de estos dos términos. En estos casos, la temperatura es una consideración importante. Por lo general, ΔH y ΔS se modifican muy poco con la temperatura. Sin embargo, el valor de T afecta directamente la

magnitud de $-T\Delta S$. Conforme aumenta la temperatura, aumenta la magnitud del término $-T\Delta S$ y se volverá relativamente más importante para determinar el signo y magnitud de ΔG.

Por ejemplo, consideremos una vez más la fusión del hielo para formar agua líquida a 1 atm de presión:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H > 0, \Delta S > 0$$

Este proceso es endotérmico, lo que significa que ΔH es positivo. También sabemos que la entropía aumenta durante este proceso, por lo que ΔS es positivo y $-T\Delta S$ es negativo. A temperaturas por debajo de los 0 °C (273 K) la magnitud de ΔH es mayor que la de $-T\Delta S$. Por lo tanto, el término positivo de entalpía domina y da lugar a un valor positivo de ΔG. El valor positivo de ΔG significa que la fusión del hielo no es espontánea a $T < 0$ °C; en cambio, el proceso inverso, la congelación de agua líquida para formar hielo, es espontánea a estas temperaturas.

¿Qué ocurre a temperaturas mayores que 0 °C? Conforme aumenta la temperatura, también aumenta la magnitud del término de entropía $-T\Delta S$. Cuando $T > 0$ °C, la magnitud de $-T\Delta S$ es mayor que la magnitud de ΔH. A estas temperaturas el término negativo de entropía domina, lo cual da lugar a un valor negativo de ΔG. El valor negativo de ΔG nos indica que la fusión del hielo es espontánea a $T > 0$ °C. En el punto de fusión normal del agua, $T = 0$ °C, las dos fases están en equilibrio. Recuerde que $\Delta G = 0$ en el equilibrio; a $T = 0$ °C, ΔH y $-T\Delta S$, son iguales en magnitud y opuestos en signo, por lo que pueden cancelarse entre sí y dar $\Delta G = 0$.

PIÉNSELO UN POCO

El punto de ebullición normal del benceno es 80 °C. A 100 °C y 1 atm, ¿cuál término es mayor para la evaporación del benceno, ΔH o $T\Delta S$?

Las situaciones posibles para los signos relativos de ΔH y ΔS están dadas en la tabla 19.4 ▼, junto con ejemplos de cada una. Si aplicamos los conceptos que hemos desarrollado para predecir los cambios de entropía, con frecuencia podemos predecir cómo cambiará ΔG con la temperatura.

Nuestra explicación de la dependencia de ΔG respecto a la temperatura también es importante para los cambios de energía libre estándar. Como vimos anteriormente en la ecuación 19.12, podemos calcular $\Delta G°$ a partir de $\Delta H°$ y $T\Delta S°$: $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. Podemos calcular con facilidad los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a 298 K a partir de los datos tabulados en el apéndice C. Si asumimos que los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no cambian con la temperatura, entonces podemos utilizar la ecuación 19.12 para estimar el valor de $\Delta G°$ a temperaturas distintas a 298 K.

TABLA 19.4 ■ Efecto de la temperatura en la espontaneidad de las reacciones

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Características de la reacción	Ejemplo
−	+	−	−	Espontánea a todas las temperaturas	$2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$
+	−	+	+	No espontánea a todas las temperaturas	$3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,O_3(g)$
−	−	+	+ o −	Espontánea a bajas T; no espontánea a altas T	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s)$
+	+	−	+ o −	Espontánea a altas T; no espontánea a bajas T	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$

EJERCICIO RESUELTO 19.9 | **Cómo determinar el efecto de la temperatura en la espontaneidad**

El proceso Haber para la producción de amoniaco involucra el equilibrio

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para esta reacción no cambian con la temperatura. **(a)** Prediga el sentido en el que $\Delta G°$ de esta reacción cambia con un aumento de temperatura. **(b)** Calcule los valores de $\Delta G°$ para la reacción a 25 y 500 °C.

SOLUCIÓN

Análisis: En el inciso (a) se nos pide predecir el sentido en el que $\Delta G°$ para la reacción de síntesis de amoniaco cambia conforme aumenta la temperatura. En el inciso (b) debemos determinar el $\Delta G°$ de la reacción a dos temperaturas distintas.

Estrategia: En el inciso (a) podemos hacer esta predicción determinando el signo de ΔS para la reacción y después utilizar esa información para analizar la ecuación 19.12. En el inciso (b) debemos calcular $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción mediante los datos del apéndice C. Después utilizamos la ecuación 19.12 para calcular $\Delta G°$.

Resolución:

(a) La ecuación 19.12 nos indica que $\Delta G°$ es la suma del término de entalpía $\Delta H°$ y el término de entropía $-T\Delta S°$. La dependencia de $\Delta G°$ con respecto a la temperatura proviene del término de entropía. Esperamos que el $\Delta S°$ para esta reacción sea negativo, debido a que el número de moléculas de gas es menor en los productos. Como $\Delta S°$ es negativo, el término $-T\Delta S°$ es positivo y crece más con un aumento de temperatura. Como resultado, $\Delta G°$ se vuelve menos negativo (o más positivo) con un aumento de temperatura. Por lo tanto, la fuerza impulsora para la producción de NH_3 se vuelve más pequeña con un aumento de temperatura.

(b) Calculamos el valor de $\Delta H°$ en el Ejercicio resuelto 15.14 y el valor de $\Delta S°$ en el Ejercicio resuelto 19.5: $\Delta H° = -92.38$ kJ y $\Delta S° = -198.3$ J/K. Si asumimos que estos valores no cambian con la temperatura, podemos calcular $\Delta G°$ a cualquier temperatura por medio de la ecuación 19.12. A una $T = 298$ K tenemos:

$$\Delta G° = -92.38\text{ kJ} - (298\text{ K})(-198.3\text{ J/K})\left(\frac{1\text{ kJ}}{1000\text{ J}}\right)$$
$$= -92.38\text{ kJ} + 59.1\text{ kJ} = -33.3\text{ kJ}$$

A $T = 500 + 273 = 773$ K tenemos

$$\Delta G° = -92.38\text{ kJ} - (773\text{ K})\left(-198.3\frac{\text{J}}{\text{K}}\right)\left(\frac{1\text{ kJ}}{1000\text{ J}}\right)$$
$$= -92.38\text{ kJ} + 153\text{ kJ} = 61\text{ kJ}$$

Observe que hemos tenido cuidado de convertir $-T\Delta S°$ a unidades de kJ para que pueda agregarse a $\Delta H°$, el cual tiene unidades de kJ.

Comentario: Un aumento de temperatura de 298 a 773 K modifica al $\Delta G°$ de -33.3 kJ a $+61$ kJ. Por supuesto, el resultado a 773 K depende de la suposición de que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no cambian con la temperatura. De hecho, estos valores cambian ligeramente con la temperatura. Sin embargo, el resultado a 773 K debe ser una aproximación razonable. El aumento positivo de $\Delta G°$ con un aumento de T concuerda con nuestra predicción en el inciso (a) de este ejercicio. Nuestro resultado indica que una mezcla de $N_2(g)$, $H_2(g)$ y $NH_3(g)$, cada uno a una presión parcial de 1 atm, reaccionará espontáneamente a 298 K para formar más $NH_3(g)$. En contraste, a 773 K el valor positivo de $\Delta G°$ nos indica que la reacción inversa es espontánea. Por lo tanto, cuando la mezcla de los tres gases, cada uno a una presión parcial de 1 atm, se calienta a 773 K, algo del $NH_3(g)$ se descompondrá espontáneamente en $N_2(g)$ y $H_2(g)$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) Utilizando las entalpías estándar de formación y las entropías estándar del apéndice C, calcule $\Delta H°$ y $\Delta S°$ a 298 K para la siguiente reacción: $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$.
(b) Utilizando los valores obtenidos en el inciso (a), estime $\Delta G°$ a 400 K.
Respuestas: **(a)** $\Delta H° = -196.6$ kJ, $\Delta S° = -189.6$ J/K; **(b)** $\Delta G° = -120.8$ kJ.

19.7 ENERGÍA LIBRE Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En la sección 19.5 vimos una relación especial entre ΔG y el equilibrio: en un sistema en equilibrio, $\Delta G = 0$. También hemos visto cómo utilizar datos termodinámicos tabulados, como los del apéndice C, para calcular valores del cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$. En esta última sección del capítulo, aprenderemos dos formas

adicionales en que podemos utilizar la energía libre como una poderosa herramienta para nuestro análisis de reacciones químicas. Primero, aprenderemos cómo utilizar el valor de $\Delta G°$ para calcular el valor de ΔG bajo condiciones *no estándar*. Segundo, veremos cómo relacionar directamente el valor de $\Delta G°$ de una reacción con el valor de la constante de equilibrio de esa reacción.

En la tabla 19.3 aparece el conjunto de condiciones estándar que corresponden a los valores de $\Delta G°$. La mayoría de las reacciones químicas ocurren bajo condiciones no estándar. En cualquier proceso químico, la relación general entre el cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, y el cambio de energía libre bajo cualesquier otras condiciones, ΔG, está dada por la expresión

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \qquad [19.16]$$

En esta ecuación R es la constante del gas ideal, 8.314 J/mol-K, T es la temperatura absoluta y Q es el cociente de reacción que corresponde a la mezcla de reacción de interés. (Sección 15.6) Recuerde que la expresión de Q es idéntica a la expresión de la constante de equilibrio, excepto que los reactivos y productos no necesariamente están en equilibrio.

Bajo condiciones estándar las concentraciones de todos los reactivos y productos son iguales a 1. Por lo tanto, en condiciones estándar $Q = 1$ y, por lo tanto, $\ln Q = 0$. Entonces, vemos que la ecuación 19.16 se reduce a $\Delta G = \Delta G°$ en condiciones estándar, como debe ser.

EJERCICIO RESUELTO 19.10 | Cómo relacionar ΔG con un cambio de fase en el equilibrio

Como vimos en la sección 11.5, el *punto de ebullición normal* es la temperatura a la cual un líquido puro se encuentra en equilibrio con su vapor a una presión de 1 atm. **(a)** Escriba la ecuación química que define el punto de ebullición normal del tetracloruro de carbono líquido, $CCl_4(l)$. **(b)** ¿Cuál es el valor de $\Delta G°$ para el equilibrio del inciso (a)? **(c)** Utilice los datos termodinámicos del apéndice C y la ecuación 19.12 para estimar el punto de ebullición normal del CCl_4.

SOLUCIÓN

Análisis: **(a)** Debemos escribir una ecuación química que describa el equilibrio físico entre CCl_4 líquido y gaseoso en el punto de ebullición normal, **(b)** Debemos determinar el valor de $\Delta G°$ para el CCl_4, en el equilibrio con su vapor en el punto de ebullición normal. **(c)** Tenemos que estimar el punto de ebullición normal del CCl_4, basándonos en los datos termodinámicos disponibles.

Estrategia: **(a)** La ecuación química simplemente mostrará el cambio de estado del CCl_4 de líquido a sólido. **(b)** Debemos analizar la ecuación 19.16 en el equilibrio ($\Delta G = 0$). **(c)** Utilizamos la ecuación 19.12 para calcular T cuando $\Delta G = 0$.

Resolución: **(a)** El punto de ebullición normal del CCl_4 es la temperatura a la que el CCl_4 líquido puro está en equilibrio con su vapor a una presión de 1 atm:

$$CCl_4(l) \rightleftharpoons CCl_4(g, 1\ \text{atm})$$

(b) En el equilibrio, $\Delta G = 0$. En cualquier equilibrio del punto de ebullición normal, tanto el líquido como el vapor se encuentran en sus estados estándar (Tabla 19.2). Como consecuencia, $Q = 1$, $\ln Q = 0$ y $\Delta G = \Delta G°$ para este proceso. Por lo tanto, concluimos que $\Delta G° = 0$ para el equilibrio involucrado en el punto de ebullición normal de cualquier líquido. También encontraríamos que $\Delta G° = 0$ en el caso de los equilibrios involucrados con el punto de fusión normal y con el punto de sublimación normal de los sólidos.

(c) Al combinar la ecuación 19.12 con el resultado del inciso (b), vemos que la igualdad en el punto de ebullición normal, T_{eb}, del $CCl_4(l)$ o cualquier otro líquido puro es

$$\Delta G° = \Delta H° - T_{eb}\Delta S° = 0$$

Despejando T_{eb}, obtenemos

$$T_{eb} = \Delta H°/\Delta S°$$

Estrictamente hablando, necesitaríamos los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para el equilibrio entre el $CCl_4(l)$ y el $CCl_4(g)$ en el punto de ebullición normal para realizar este cálculo. Sin embargo, podemos *estimar* el punto de ebullición utilizando los valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para el CCl_4 a 298 K, los cuales podemos obtener del apéndice C y las ecuaciones 5.31 y 19.8:

$$\Delta H° = (1\ \text{mol})(-106.7\ \text{kJ/mol}) - (1\ \text{mol})(-139.3\ \text{kJ/mol}) = +32.6\ \text{kJ}$$

$$\Delta S° = (1\ \text{mol})(309.4\ \text{J/mol-K}) - (1\ \text{mol})(214.4\ \text{J/mol-K}) = +95.0\ \text{J/K}$$

Observe que, como esperábamos, el proceso es endotérmico ($\Delta H > 0$) y produce un gas en el cual la energía puede dispersarse más ($\Delta S > 0$). Ahora utilizamos estos valores para estimar T_{eb} para el $CCl_4(l)$:

$$T_{eb} = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \left(\frac{32.6\ \text{kJ}}{95.0\ \text{J/K}}\right)\left(\frac{1000\ \text{J}}{1\ \text{kJ}}\right) = 343\ \text{K} = 70°\ \text{C}$$

También observe que utilizamos el factor de conversión entre J y kJ para asegurarnos de que las unidades de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ coincidieran.

Comprobación: El punto de ebullición normal experimental del $CCl_4(l)$ es 76.5 °C. La pequeña desviación de nuestro estimado con respecto al valor experimental se debe a la suposición de que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no se modifican con la temperatura.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice los datos del apéndice C para estimar el punto de ebullición normal, en K, para el bromo elemental, $Br_2(l)$. (El valor experimental está dado en la tabla 11.3).
Respuesta: 330 K.

Cuando las concentraciones de los reactivos y productos no son estándar, debemos calcular el valor de Q para determinar el valor de ΔG. En el Ejercicio resuelto 19.11 ilustramos cómo hacer esto. A estas alturas de nuestra explicación se vuelve importante observar las unidades asociadas con Q en la ecuación 19.16. La convención utilizada para estados estándar se impone por sí misma en la forma de expresar Q: en la ecuación 19.16 las concentraciones de los gases siempre se expresan mediante sus presiones parciales en atmósferas y los solutos se expresan mediante sus concentraciones en molaridad.

EJERCICIO RESUELTO 19.11 | Cálculo del cambio de energía libre bajo condiciones no estándar

Continuemos analizando el proceso Haber para la síntesis de amoniaco:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Calcule ΔG a 298 K para una mezcla de reacción que consiste en N_2 1.0 atm, H_2 3.0 atm y NH_3 0.50 atm.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular ΔG bajo condiciones no estándar.

Estrategia: Utilizamos la ecuación 19.16 para calcular ΔG. Para hacerlo necesitamos calcular el valor del cociente de reacción Q con las presiones parciales especificadas de los gases y evaluar $\Delta G°$ por medio de una tabla de energías libres estándar de formación.

Resolución: Resolviendo para el cociente de reacción, obtenemos:

$$Q = \frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2}\,P_{H_2}{}^3} = \frac{(0.50)^2}{(1.0)(3.0)^3} = 9.3 \times 10^{-3}$$

En el Ejercicio resuelto 19.9 encontramos que $\Delta G° = -33.3$ kJ para esta reacción. Sin embargo, tendremos que cambiar las unidades de esta cantidad para aplicarla a la ecuación 19.16. Para que las unidades de la ecuación 19.16 coincidan, utilizaremos kJ/mol como nuestras unidades de $\Delta G°$, donde "por mol" significa "por mol de la reacción como está escrita". Entonces, $\Delta G° = -33.3$ kJ/mol implica por 1 mol de N_2, por 3 moles de H_2 y por 2 moles de NH_3.

Ahora podemos utilizar la ecuación 19.16 para calcular ΔG para estas condiciones no estándar:

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G° + RT \ln Q \\ &= (-33.3 \text{ kJ/mol}) + (8.314 \text{ J/mol-K})(298 \text{ K})(1 \text{ kJ}/1000 \text{ J}) \ln(9.3 \times 10^{-3}) \\ &= (-33.3 \text{ kJ/mol}) + (-11.6 \text{ kJ/mol}) = -44.9 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Comentario: Vemos que ΔG se vuelve más negativo, cambiando de -33.3 kJ/mol a -44.9 kJ/mol, conforme las presiones de N_2, H_2 y NH_3 cambian de 1.0 atm cada uno (condiciones estándar, $\Delta G°$) a 1.0 atm, 3.0 atm y 0.50 atm, respectivamente. El valor más negativo de ΔG indica una "fuerza impulsora" más grande para producir NH_3.

Podríamos haber hecho la misma predicción basándonos en el principio de Le Châtelier. (Sección 15.7) De acuerdo con las condiciones estándar, aumentamos la presión de un reactivo (H_2) y disminuimos la presión del producto (NH_3). El principio de Le Châtelier predice que ambos cambios deben desplazar la reacción más hacia el lado de los productos y, por consiguiente, formar más NH_3.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el ΔG a 298 K para la reacción de nitrógeno e hidrógeno para formar amoniaco si la mezcla de reacción consiste en N_2 0.50 atm, H_2 0.75 atm y NH_3 2.0 atm.
Respuesta: -26.0 kJ/mol.

Ahora podemos utilizar la ecuación 19.16 para deducir la relación entre $\Delta G°$ y la constante de equilibrio, K. En el equilibrio, $\Delta G = 0$. Además, recuerde que el cociente de reacción, Q, es igual a la constante de equilibrio, K, cuando el sistema está en equilibrio. Por lo tanto, en el equilibrio, la ecuación 19.16 se transforma de la siguiente forma:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G° + RT \ln K$$

$$\Delta G° = -RT \ln K \qquad [19.17]$$

La ecuación 19.17 también nos permite calcular el valor de K si conocemos el valor de $\Delta G°$. Si despejamos K de la ecuación, obtenemos

$$K = e^{-\Delta G°/RT} \qquad [19.18]$$

Como señalamos cuando explicamos la ecuación 19.16, es necesario tener cuidado al elegir las unidades. Entonces, en las ecuaciones 19.17 y 19.18 de nuevo expresamos $\Delta G°$ en kJ/mol. En el caso de los reactivos y productos en la expresión de la constante de equilibrio, utilizamos las siguientes convenciones: las presiones de los gases están dadas en atm; las concentraciones de las disoluciones están dadas en moles por litro (molaridad), y los sólidos, líquidos y disolventes no aparecen en la expresión. (Sección 15.4) Por lo tanto, en el caso de reacciones en fase gaseosa, la constante de equilibrio es K_p, mientras que en el caso de reacciones en disolución es K_c. (Sección 15.2)

A partir de la ecuación 19.17 vemos que si $\Delta G°$ es negativo, entonces $\ln K$ debe ser positivo. Un valor positivo para $\ln K$ significa que $K > 1$. Por lo tanto, entre más negativo es $\Delta G°$, más grande es la constante de equilibrio, K. Por el contrario, si $\Delta G°$ es positivo, entonces $\ln K$ es negativo, lo que significa que $K < 1$. La tabla 19.5 ▸ resume estas conclusiones, comparando $\Delta G°$ y K para valores positivos y negativos de $\Delta G°$.

TABLA 19.5 ■ Relación entre $\Delta G°$ y K a 298 K

$\Delta G°$, kJ/mol	K
+200	8.7×10^{-36}
+100	3.0×10^{-18}
+50	1.7×10^{-9}
+10	1.8×10^{-2}
+1.0	6.7×10^{-1}
0	1.0
−1.0	1.5
−10	5.7×10^{1}
−50	5.8×10^{8}
−100	3.4×10^{17}
−200	1.1×10^{35}

EJERCICIO RESUELTO 19.12 | Cálculo de la constante de equilibrio a partir de $\Delta G°$

Utilice las energías libres estándar de formación para calcular la constante de equilibrio, K, a 25 °C para la reacción involucrada en el proceso Haber:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

En el Ejercicio resuelto 19.9 calculamos el cambio de energía libre estándar para esta reacción: $\Delta G° = -33.3$ kJ/mol $= -33{,}300$ J/mol.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular K para la reacción, dado $\Delta G°$.

Estrategia: Podemos utilizar la ecuación 19.18 para evaluar la constante de equilibrio, la cual en este caso tiene la forma

$$K = \frac{P_{NH_3}{}^2}{P_{N_2} P_{H_2}{}^3}$$

En esta expresión las presiones de los gases están expresadas en atmósferas (recuerde que utilizamos kJ/mol como las unidades de $\Delta G°$ cuando utilizamos las ecuaciones 19.16, 19.17 o 19.18).

Resolución: Si despejamos el exponente $-\Delta G°/RT$ de la ecuación 19.17, tenemos

$$\frac{-\Delta G°}{RT} = \frac{-(-33{,}300\ \text{J/mol})}{(8.314\ \text{J/mol-K})(298\text{K})} = 13.4$$

Sustituimos este valor en la ecuación 19.18 para obtener K:

$$K = e^{-\Delta G°/RT} = e^{13.4} = 7 \times 10^5$$

Comentario: Ésta es una constante de equilibrio grande, lo cual indica que el producto, NH_3, se ve muy favorecido en la mezcla de equilibrio a 25 °C. Las constantes de equilibrio para temperaturas en el intervalo de 300 a 600 °C, dadas en la tabla 15.2, son mucho más pequeñas que el valor a 25 °C. Resulta claro que una baja temperatura de equilibrio favorece la producción de amoniaco, más que una temperatura elevada. Sin embargo, el proceso Haber se lleva a cabo a altas temperaturas debido a que la reacción es extremadamente lenta a temperatura ambiente.

Recuerde: La termodinámica puede indicarnos el sentido y el alcance de una reacción, pero no nos dice nada acerca de la velocidad a la que ocurre. Si hubiera un catalizador que permitiera que la reacción avanzara a una velocidad rápida a temperatura ambiente, no se necesitarían altas presiones para forzar el equilibrio hacia el NH_3.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilice los datos del apéndice C para calcular el cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, y la constante de equilibrio, K, a 298 para la reacción $H_2(g) + Br_2(l) \rightleftharpoons 2\,HBr(g)$.

Respuestas: $\Delta G° = -106.4$ kJ/mol, $K = 4 \times 10^{18}$.

La química y la vida CÓMO IMPULSAR LAS REACCIONES NO ESPONTÁNEAS

Muchas reacciones químicas ideales, incluyendo un gran número que son fundamentales para los sistemas vivos, no son espontáneas como se escriben. Por ejemplo, considere la extracción de cobre metálico a partir del mineral *calcocita*, el cual contiene Cu_2S. La descomposición del Cu_2S en sus elementos no es espontánea:

$$Cu_2S(s) \longrightarrow 2\,Cu(s) + S(s) \qquad \Delta G^\circ = +86.2\ kJ$$

Como ΔG° es muy positivo, no podemos obtener $Cu(s)$ directamente a través de esta reacción. En su lugar, debemos encontrar alguna forma de "realizar trabajo" sobre la reacción para forzar a que ocurra como queremos. Podemos hacer esto acoplando la reacción con otra, de tal forma que la reacción general *sea* espontánea. Por ejemplo, podemos visualizar al $S(s)$ reaccionando con $O_2(g)$ para formar $SO_2(g)$:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta G^\circ = -300.4\ kJ$$

Acoplando estas reacciones, podemos extraer mucho del cobre metálico a través de una reacción espontánea:

$$Cu_2S(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Cu(s) + SO_2(g)$$
$$\Delta G^\circ = (+86.2\ kJ) + (-300.4\ kJ) = -214.2\ kJ$$

En esencia, hemos utilizado la reacción espontánea del $S(s)$ con $O_2(g)$ para proporcionar la energía libre necesaria para extraer el cobre metálico del mineral.

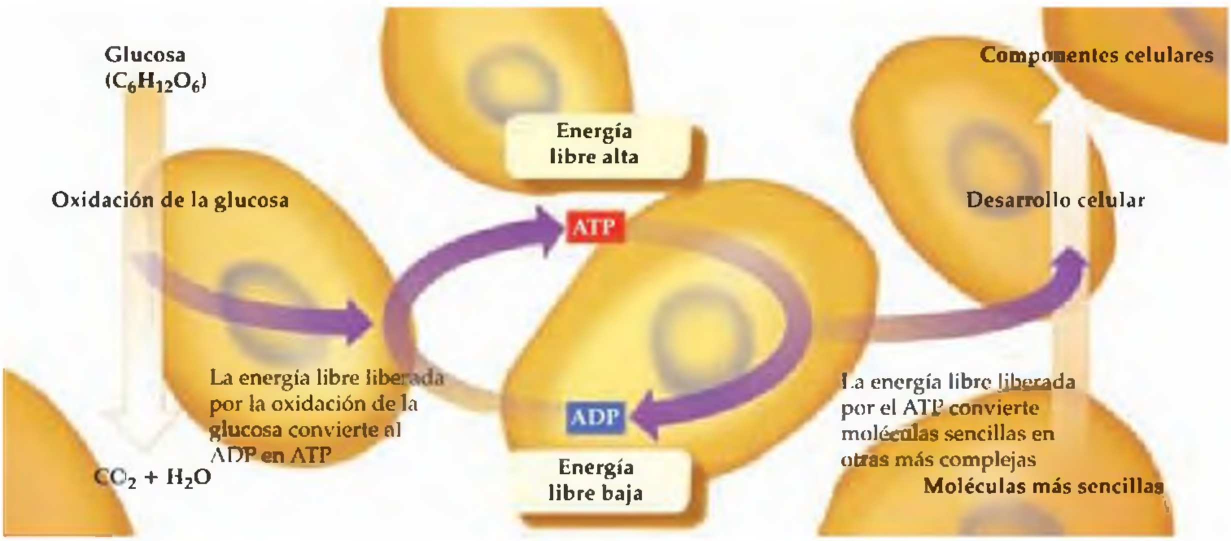
Los sistemas biológicos emplean el mismo principio utilizando reacciones espontáneas para impulsar las que no son espontáneas. Muchas de las reacciones bioquímicas que son esenciales para la formación y mantenimiento de estructuras biológicas altamente ordenadas no son espontáneas. Se consigue que estas reacciones necesarias se lleven a cabo acoplándolas con reacciones espontáneas que liberan energía. El metabolismo de los alimentos es la fuente habitual de la energía libre necesaria para realizar el trabajo de mantener los sistemas biológicos. Por ejemplo, la oxidación completa del azúcar *glucosa*, $C_6H_{12}O_6$, en CO_2 y H_2O genera energía libre considerable:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$
$$\Delta G^\circ = -2880\ kJ$$

Esta energía puede utilizarse para impulsar reacciones no espontáneas en el cuerpo. Sin embargo, se necesita un medio para transportar la energía liberada por el metabolismo de la glucosa hacia las reacciones que requieren energía. Una forma, mostrada en la figura 19.20▼, involucra la interconversión del trifosfato de adenosina (ATP, por sus siglas en inglés) y el difosfato de adenosina (ADP, por sus siglas en inglés), moléculas que se relacionan con las estructuras básicas de los ácidos nucleicos. La conversión de ATP en ADP libera energía libre ($\Delta G^\circ = -30.5$ kJ) que puede utilizarse para impulsar otras reacciones.

En el cuerpo humano, el metabolismo de la glucosa ocurre a través de una serie de reacciones complejas, la mayoría de las cuales liberan energía libre. La energía libre liberada durante estas etapas se utiliza en parte para convertir de nuevo ADP de menor energía en ATP de más alta energía. Por lo tanto, las interconversiones ATP-ADP se utilizan para almacenar energía durante el metabolismo y se libera cuando es necesario para impulsar reacciones no espontáneas en el cuerpo. Si toma un curso de bioquímica, tendrá la oportunidad de aprender más sobre la notable secuencia de reacciones utilizada para transportar la energía libre a todo el cuerpo humano.

Ejercicios relacionados: 19.94 y 19.95.



▲ **Figura 19.20 Energía libre y metabolismo celular.** Esta representación esquemática muestra parte de los cambios de energía libre que tienen lugar en el metabolismo celular. La oxidación de glucosa en CO_2 y H_2O produce energía libre que se utiliza después para convertir ADP en ATP con mayor contenido de energía. Después el ATP se utiliza, cuando es necesario, como fuente de energía para convertir las moléculas sencillas en componentes celulares más complejos. Cuando el ATP libera su energía almacenada, éste se convierte de nuevo en ADP.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

Considere las sales sencillas $NaCl(s)$ y $AgCl(s)$. Analizaremos los equilibrios de disolución de estas sales en agua para formar disoluciones acuosas de iones:

$$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

(a) Calcule el valor de $\Delta G°$ a 298 K para cada una de las reacciones anteriores. **(b)** Los dos valores del inciso (a) son muy distintos. ¿Esta diferencia se debe principalmente al término de entalpía o al término de entropía del cambio de energía libre estándar? **(c)** Utilice los valores de $\Delta G°$ para calcular los valores de K_{ps} para las dos sales a 298 K. **(d)** El cloruro de sodio se considera una sal soluble, mientras que el cloruro de plata se considera insoluble. ¿Estas descripciones son consistentes con las respuestas al inciso (c)? **(e)** ¿Cómo cambiará el $\Delta G°$ del proceso de disolución de estas sales con un aumento de T?, ¿qué efecto debe tener este cambio sobre la solubilidad de las sales?

SOLUCIÓN

(a) Utilizaremos la ecuación 19.14 junto con los valores de $\Delta G_f°$ del apéndice C para calcular los valores de $\Delta G°_{disoln}$ para cada equilibrio. (Como hicimos en la sección 13.1, utilizamos el subíndice "disoln" para indicar que éstas son cantidades termodinámicas para la formación de una disolución). Tenemos que

$$\Delta G°_{disoln}(NaCl) = (-261.9 \text{ kJ/mol}) + (-131.2 \text{ kJ/mol}) - (-384.0 \text{ kJ/mol}) = -9.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G°_{disoln}(AgCl) = (+77.11 \text{ kJ/mol}) + (-131.2 \text{ kJ/mol}) - (-109.70 \text{ kJ/mol}) = +55.6 \text{ kJ/mol}$$

(b) Escribimos $\Delta G°_{disoln}$ como la suma de un término de entalpía, $\Delta H°_{disoln}$, y un término de entropía, $-T\Delta S°_{disoln}$: $\Delta G°_{disoln} = \Delta H°_{disoln} + (-T\Delta S°_{disoln})$. Calculamos los valores de $\Delta H°_{disoln}$ y $\Delta S°_{disoln}$ a partir de las ecuaciones 5.31 y 19.8. Después calculamos $-T\Delta S°_{disoln}$ a $T = 298$ K. Todos estos cálculos ahora nos son familiares. Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Sal	$\Delta H°_{disoln}$	$\Delta S°_{disoln}$	$-T\Delta S°_{disoln}$
NaCl	+3.6 kJ/mol	+43.2 J/mol-K	−12.9 kJ/mol
AgCl	+65.7 kJ/mol	+34.3 J/mol-K	−10.2 kJ/mol

Los términos de entropía para la disolución de las dos sales son muy parecidos. Esto parece tener sentido ya que cada proceso de disolución debe dar lugar a un aumento similar en la aleatoriedad conforme se disuelve la sal para formar iones hidratados. (Sección 13.1) En contraste, vemos una gran diferencia en el término de entalpía para la disolución de las dos sales. La diferencia en los valores de $\Delta G°_{disoln}$ es dominada por la diferencia en los valores de $\Delta H°_{disoln}$.

(c) El producto de solubilidad, K_{ps}, es la constante de equilibrio para el proceso de disolución. (Sección 17.4) Como tal, podemos relacionar directamente K_{ps} con $\Delta G°_{disoln}$ mediante la ecuación 19.18:

$$K_{ps} = e^{-\Delta G°_{disoln}/RT}$$

Podemos calcular los valores de K_{ps} de la misma forma en que aplicamos la ecuación 19.18 en el Ejercicio resuelto 19.12. Utilizamos los valores de $\Delta G°_{disoln}$ obtenidos en el inciso (a), recordando que es necesario convertirlos de kJ/mol a J/mol:

$$\text{NaCl: } K_{ps} = [Na^+(ac)][Cl^-(ac)] = e^{-(-9100)/[(8.314)(298)]} = e^{+3.7} = 40$$

$$\text{AgCl: } K_{ps} = [Ag^+(ac)][Cl^-(ac)] = e^{-(+55{,}600)/[(8.314)(298)]} = e^{-22.4} = 1.9 \times 10^{-10}$$

El valor calculado para la K_{ps} del AgCl es muy cercano al que aparece en el apéndice D.

(d) Una sal soluble es aquella que se disuelve de forma apreciable en el agua. (Sección 4.2) El valor de K_{ps} para el NaCl es mayor que 1, lo que indica que el NaCl se disuelve en mayor medida. El valor de K_{ps} para el AgCl es muy pequeña, lo que indica que se disuelve muy poco en agua. El cloruro de plata de hecho debe considerarse como una sal insoluble.

(d) Como esperábamos, el proceso de disolución tiene un valor positivo de ΔS para ambas sales (vea la tabla del inciso b). Como tal, el término de entropía del cambio de energía libre, $-T\Delta S°_{disoln}$, es negativo. Si asumimos que $\Delta H°_{disoln}$ y $\Delta S°_{disoln}$ no se modifican demasiado con la temperatura, entonces un aumento en la T servirá para hacer más negativo el $\Delta G°_{disoln}$. Por lo tanto, la fuerza impulsora para la disolución de las sales aumenta con el aumento de T, y por lo tanto esperamos que la solubilidad de las sales aumente si T aumenta. En la figura 13.17 vemos que la solubilidad del NaCl (y de casi cualquier sal) aumenta cuando la temperatura aumenta. (Sección 13.3)

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 19.1 La mayoría de las reacciones y procesos químicos tienen un sentido inherente: son **espontáneos** en un sentido y no espontáneos en el sentido inverso. La espontaneidad de un proceso se relaciona con la trayectoria termodinámica que el sistema toma desde el estado inicial hacia el estado final. En un **proceso reversible**, tanto el sistema como su entorno pueden llevarse hacia su estado original invirtiendo exactamente el cambio. En un **proceso irreversible**, el sistema no puede volver a su estado original sin que haya un cambio permanente en su entorno. Cualquier proceso espontáneo es irreversible. Se dice que un proceso que ocurre a temperatura constante es **isotérmico**.

Sección 19.2 La naturaleza espontánea de los procesos se relaciona con una función de estado termodinámico llamada **entropía**, la cual designamos como S. En el caso de un proceso que ocurre a temperatura constante, el cambio de entropía del sistema está dado por el calor que absorbe el sistema a lo largo de una trayectoria reversible, dividida entre la temperatura: $\Delta S = q_{rev}/T$. La forma en que la entropía controla la espontaneidad de los procesos está dada por la **segunda ley de la termodinámica**, la cual rige el cambio de la entropía del universo, $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno}$. La segunda ley establece que en un proceso reversible $\Delta S_{univ} = 0$; en un proceso irreversible (espontáneo) $\Delta S_{univ} > 0$. Los valores de entropía en general se expresan en unidades de joules por kelvin, J/K.

Sección 19.3 Las moléculas pueden experimentar tres tipos de movimiento: en el **movimiento de traslación**, toda la molécula se mueve en el espacio. Las moléculas también pueden experimentar **movimiento vibratorio**, en el cual los átomos de la molécula se acercan y se alejan entre sí de manera periódica, y el **movimiento de rotación** en el cual la molécula completa gira como un trompo. Una combinación particular de movimientos y posiciones de los átomos y moléculas de un sistema en un instante particular se conoce como **microestado**. La entropía es una medida del número de microestados, W, en los que se distribuye la energía del sistema: $S = k \ln W$. El número de microestados disponibles y, por lo tanto, la entropía aumenta cuando aumenta el volumen, la temperatura o el movimiento de la molécula, debido a que cualquiera de estos cambios aumenta los movimientos y posiciones posibles de las moléculas. Como resultado, la entropía generalmente aumenta cuando se forman líquidos o disoluciones a partir de sólidos, cuando se forman gases a partir de sólidos o líquidos o cuando el número de moléculas de gas aumenta durante una reacción química. La **tercera ley de la termodinámica** establece que la entropía de un sólido cristalino puro a 0 K es cero.

Sección 19.4 La tercera ley nos permite asignar valores de entropía a las sustancias a diferentes temperaturas. Bajo condiciones estándar, la entropía de un mol de una sustancia se conoce como **entropía molar estándar**, y la designamos como $S°$. A partir de los valores tabulados de $S°$ podemos calcular el cambio de entropía para cualquier proceso en condiciones estándar. En el caso de un proceso isotérmico, el cambio de entropía del entorno es igual a $-\Delta H/T$.

Sección 19.5 La **energía libre de Gibbs** (o simplemente **energía libre**), G, es una función de estado termodinámico que combina dos funciones de estado, entalpía y entropía: $G = H - TS$. En el caso de un proceso que ocurre a temperatura constante, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Para un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, el signo de ΔG se relaciona con la espontaneidad del proceso. Cuando ΔG es negativo, el proceso es espontáneo. Cuando ΔG es positivo, el proceso no es espontáneo pero el proceso inverso sí lo es. En el equilibrio, el proceso es reversible y ΔG es cero. La energía libre también es una medida del máximo trabajo útil que puede realizar un sistema durante un proceso espontáneo. El cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, para cualquier proceso puede calcularse a partir de las tabulaciones de **energías libres estándar de formación**, $\Delta G_f°$ las cuales se definen de forma análoga a las entalpías estándar de formación, $\Delta H_f°$. El valor de $\Delta G_f°$ para un elemento puro en su estado estándar se define como cero.

Secciones 19.6 y 19.7 Los valores de ΔH y ΔS en general no varían mucho con la temperatura. Por lo tanto, la dependencia de ΔG con respecto a la temperatura se rige principalmente por el valor de T en la expresión $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. El término de entropía $-T\Delta S$ tiene el mayor efecto sobre la dependencia de ΔG con respecto a la temperatura y, por lo tanto, sobre la espontaneidad del proceso. Por ejemplo, un proceso en el que $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, como la fusión del hielo, puede ser no espontáneo ($\Delta G > 0$) a temperaturas bajas, y espontáneo ($\Delta G < 0$) a temperaturas elevadas. Bajo condiciones no estándar, ΔG se relaciona con $\Delta G°$ y con el valor del cociente de reacción, Q: $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$. En el equilibrio ($\Delta G = 0, Q = K$), $\Delta G° = -RT \ln K$. Por lo tanto, el cambio de energía libre estándar está directamente relacionado con la constante de equilibrio de la reacción. Esta relación expresa la dependencia de las constantes de equilibrio con respecto a la temperatura.

HABILIDADES CLAVE

- Comprender el significado de *proceso espontáneo, proceso reversible, proceso irreversible* y *proceso isotérmico*.
- Enunciar la segunda ley de la termodinámica.
- Describir los tipos de movimiento molecular que puede poseer una molécula.

- Explicar cómo se relaciona la entropía de un sistema con el número de microestados disponibles.
- Predecir el signo de ΔS para los procesos físicos y químicos.
- Enunciar la tercera ley de la termodinámica.
- Calcular los cambios de entropía estándar para un sistema a partir de entropías molares estándar.
- Calcular los cambios de entropía en el entorno de los procesos isotérmicos.
- Calcular la energía libre de Gibbs a partir del cambio de entalpía y del cambio de entropía a una temperatura dada.
- Utilizar los cambios en la energía libre para predecir si las reacciones son espontáneas.
- Calcular los cambios en la energía libre estándar utilizando energías libres estándar de formación.
- Predecir el efecto de la temperatura en la espontaneidad, dados ΔH y ΔS.
- Calcular ΔG bajo condiciones no estándar.
- Relacionar $\Delta G°$ con la constante de equilibrio.

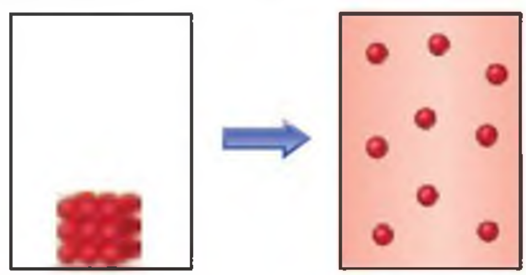
ECUACIONES CLAVE

- $\Delta S = \dfrac{q_{rev}}{T}$ (constante T) [19.2] — Relación del cambio de entropía con el calor absorbido o liberado en un proceso reversible
- $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{entorno} > 0$ [19.4] — Segunda ley de la termodinámica (proceso espontáneo)
- $S = k \ln W$ [19.5] — Relación de la entropía con el número de microestados
- $\Delta S° = \sum nS°(\text{productos}) - \sum mS°(\text{reactivos})$ [19.8] — Cálculo del cambio de entropía estándar a partir de las entropías molares estándar
- $\Delta S_{entorno} = \dfrac{-\Delta H_{sis}}{T}$ [19.9] — El cambio de entropía del entorno para un proceso a temperatura y presión constantes
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ [19.11] — Cálculo del cambio de la energía libre de Gibbs a partir de los cambios de entalpía y entropía a temperatura constante
- $\Delta G° = \sum n\Delta G_f°(\text{productos}) - \sum m\Delta G_f°(\text{reactivos})$ [19.14] — Cálculo del cambio de energía libre estándar a partir de las energías libres estándar de formación
- $\Delta G = -w_{máx}$ [19.15] — Relación del cambio de energía libre con el trabajo máximo que puede realizar un proceso
- $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$ [19.16] — Cálculo del cambio de energía libre bajo condiciones no estándar
- $\Delta G° = -RT \ln K$ [19.17] — Relación del cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio

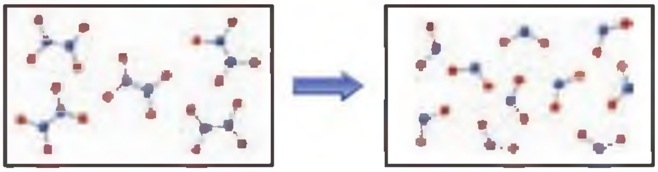
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

19.1 Dos gases diferentes ocupan dos bulbos separados. Considere el proceso que ocurre cuando se abre la llave de paso que separa a los gases, suponiendo que los gases se comportan de forma ideal. **(a)** Dibuje el estado final (equilibrio). **(b)** Prediga los signos de ΔH y ΔS del proceso. **(c)** ¿El proceso que ocurre cuando se abre la llave de paso es reversible? **(d)** ¿Cómo afecta el proceso a la entropía del entorno? [Secciones 19.1 y 19.2]

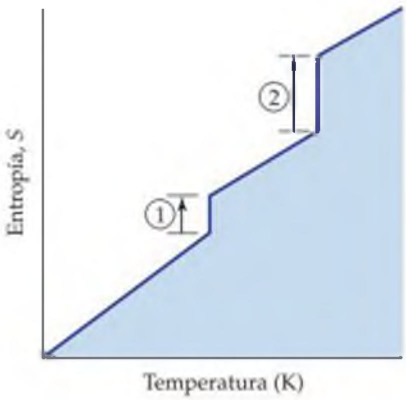
19.2 **(a)** ¿Cuáles son los signos de ΔS y ΔH para el proceso que se ilustra del lado derecho? **(b)** ¿Cómo podría afectar la temperatura al signo de ΔG? **(c)** Si la energía puede fluir hacia dentro y hacia fuera del sistema para mantener una temperatura constante durante el proceso, ¿qué puede indicar sobre el cambio de entropía del entorno como resultado de este proceso? [Secciones 19.2 y 19.5]



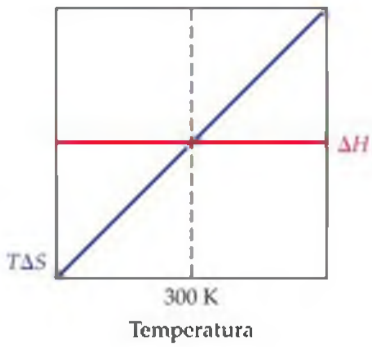
19.3 Prediga el signo del ΔS que acompaña a esta reacción. Explique su respuesta. [Sección 19.3]



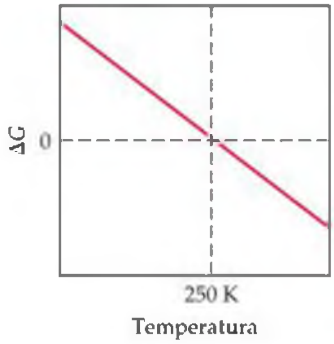
19.4 El diagrama de abajo muestra la variación de entropía con respecto a la temperatura para una sustancia que es un gas a la temperatura más elevada mostrada. **(a)** ¿Qué proceso corresponde al aumento de entropía a lo largo de las líneas verticales rotuladas con 1 y 2 en este diagrama? **(b)** ¿Por qué el cambio de entropía para 2 es mayor que para 1? [Sección 19.3]



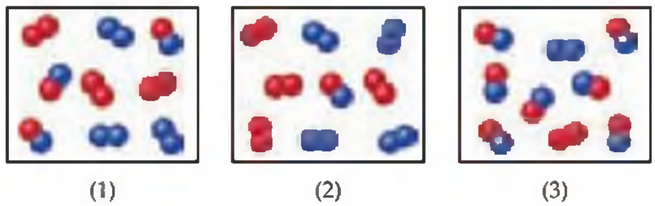
19.5 El diagrama de abajo muestra cómo cambian ΔH (línea roja) y $T\Delta S$ (línea azul) con la temperatura en una reacción hipotética. **(a)** ¿Cuál es el significado del punto a 300 K, donde ΔH y $T\Delta S$ son iguales? **(b)** ¿En qué intervalo de temperatura la reacción es espontánea? [Sección 19.6]



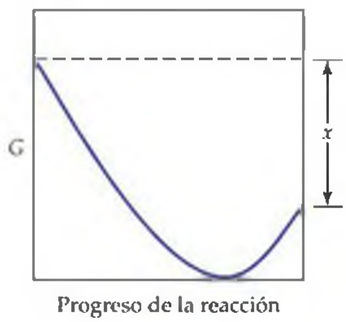
19.6 Considere el siguiente diagrama, el cual representa cómo responde el ΔG de una reacción hipotética ante la temperatura. **(a)** ¿A qué temperatura el sistema está en equilibrio? **(b)** ¿En qué intervalo de temperatura es espontánea la reacción? **(c)** ¿El ΔH es positivo o negativo? **(d)** ¿El ΔS es positivo o negativo? [Secciones 19.5 y 19.6]



19.7 Considere una reacción $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2\,AB(g)$, con los átomos de A en rojo y los átomos de B en azul. **(a)** Si $K_c = 1$, ¿qué sistema está en equilibrio? **(b)** ¿Cuál es el signo de ΔG en cualquier proceso en el que el contenido de un recipiente de reacción se mueve hacia el equilibrio? **(c)** Clasifique los recuadros en orden de magnitud de ΔG creciente para la reacción. [Secciones 19.5 y 19.7]



19.8 El diagrama de abajo muestra cómo cambia la energía libre, G, durante una reacción hipotética $A(g) + B(g) \longrightarrow AB(g)$. Del lado izquierdo hay reactivos puros, cada uno a 1 atm, y del lado derecho se encuentra el producto puro, también a 1 atm. **(a)** ¿Cuál es el significado del mínimo en la gráfica? **(b)** ¿Qué representa la cantidad x, la cual aparece del lado derecho del diagrama? [Sección 19.7]



EJERCICIOS

Procesos espontáneos

19.9 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son: **(a)** la maduración de un plátano, **(b)** la disolución de azúcar en una taza de café caliente, **(c)** la reacción de átomos de nitrógeno para formar moléculas de N_2 a 25 °C y 1 atm, **(d)** un relampagueo, **(e)** formación de moléculas de CH_4 y O_2 a partir de CO_2 y H_2O a temperatura ambiente y 1 atm de presión?

19.10 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos: **(a)** la fusión de cubos de hielo a 10 °C y 1 atm de presión; **(b)** la separación de una mezcla de N_2 y O_2 en dos muestras distintas, una que sea N_2 puro y la otra O_2 puro; **(c)** la alineación de limaduras de hierro en un campo magnético; **(d)** la reacción de sodio metálico con cloro gaseoso para formar cloruro de sodio; **(e)** la disolución de HCl(*g*) en agua para formar ácido clorhídrico concentrado?

19.11 **(a)** Mencione dos ejemplos de procesos endotérmicos que sean espontáneos. **(b)** Proporcione un ejemplo de un proceso que sea espontáneo a una temperatura pero no espontáneo en otra temperatura diferente.

19.12 El hidrato cristalino $Cd(NO_3)_2 \cdot H_2O(s)$ pierde agua cuando se coloca en un recipiente seco, grande y cerrado:

$$Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O(s) \longrightarrow Cd(NO_3)_2(s) + 4\,H_2O(g)$$

Este proceso ocurre aun cuando es endotérmico; es decir, ΔH es positivo. ¿Este proceso es una excepción a la generalización de Bertholet? Explique su respuesta.

19.13 Considere la evaporación de agua líquida para formar vapor a 1 atm de presión. **(a)** ¿Este proceso es endotérmico o exotérmico? **(b)** ¿En qué intervalo de temperatura el proceso es espontáneo? **(c)** ¿En qué intervalo de temperatura es un proceso no espontáneo? **(d)** ¿A qué temperatura las dos fases están en equilibrio?

19.14 El punto de congelación normal del 1-propanol (C_3H_8O) es −127 °C. **(a)** ¿El congelamiento del 1-propanol es un proceso endotérmico o exotérmico? **(b)** ¿En qué intervalo de temperatura la congelación del 1-propanol es un proceso espontáneo? **(c)** ¿En qué intervalo de temperatura es un proceso no espontáneo? **(d)** ¿Hay alguna temperatura a la cual el 1-propanol líquido y sólido estén en equilibrio? Explique su respuesta.

19.15 **(a)** ¿Qué hay de especial en un proceso *reversible*? **(b)** Suponga que un proceso reversible se revierte, y se lleva al sistema a su estado original. ¿Qué puede decir sobre el entorno después de que el proceso se revierte? **(c)** ¿Bajo qué circunstancias la evaporación del agua para producir vapor es un proceso reversible? **(d)** ¿Alguno de los procesos que ocurren en el mundo que nos rodea es reversible de forma natural? Explique su respuesta.

19.16 **(a)** ¿Qué significa que un proceso sea *irreversible*? **(b)** Después de un proceso irreversible el sistema es llevado a su estado original. ¿Qué puede decir sobre la condición del entorno después de que el sistema es llevado a su estado original? **(c)** ¿Bajo qué condiciones la condensación de un líquido es un proceso irreversible?

19.17 Considere un proceso en el que un gas ideal cambia del estado 1 al estado 2, de tal forma que su temperatura cambia de 300 a 200 K. **(a)** Describa cómo podría llevarse a cabo este cambio mientras se mantiene constante el volumen del gas. **(b)** Describa cómo podría llevarse a cabo este cambio mientras se mantiene constante la presión del gas. **(c)** ¿El cambio ΔE depende de la trayectoria particular que se tome para realizar este cambio de estado? Explique su respuesta.

19.18 Un sistema pasa del estado 1 al estado 2 y regresa al estado 1. **(a)** ¿Cuál es la relación entre el valor de ΔE para ir del estado 1 al 2 con el cambio para ir del estado 2 de vuelta al estado 1? **(b)** Sin más información, puede concluir algo sobre la cantidad de calor transferido al sistema cuando va del estado 1 al estado 2 comparado con el del estado 2 de vuelta al estado 1? **(c)** Suponga que los cambios de estado son procesos reversibles. ¿Puede concluir algo acerca del trabajo realizado por el sistema cuando pasa del estado 1 al estado 2 comparado con el realizado al pasar del estado 2 de vuelta al estado 1?

19.19 Considere un sistema que consiste en un cubo de hielo. **(a)** ¿Bajo qué condiciones el cubo de hielo puede fundirse de forma reversible? **(b)** Si el cubo de hielo se funde de forma reversible, ¿ΔE es cero para el proceso? Explique su respuesta.

19.20 Considere qué ocurre cuando se detona una muestra del explosivo TNT (Sección 8.8: "La química en acción: Los explosivos y Alfred Nobel"). **(a)** ¿La detonación es un proceso espontáneo? **(b)** ¿Cuál es el signo de q para este proceso? **(c)** ¿Puede determinar si w es positivo, negativo o cero para el proceso? Explique su respuesta. **(d)** ¿Puede determinar el signo de ΔE para el proceso? Explique su respuesta.

Entropía y la segunda ley de la termodinámica

19.21 **(a)** ¿Cómo podemos calcular el ΔS de un proceso isotérmico? **(b)** ¿El ΔS de un proceso depende de la trayectoria tomada del estado inicial al estado final del sistema? Explique su respuesta.

19.22 Suponga que evaporamos un mol de agua líquida a 25 °C y otro mol de agua a 100 °C. **(a)** Suponiendo que la entalpía de vaporización del agua no cambia demasiado entre 25 y 100 °C, ¿qué proceso involucra un mayor cambio de entropía? **(b)** ¿El cambio de entropía de cualquiera de los procesos depende de si se realizan de forma reversible o no? Explique su respuesta.

19.23 El punto de ebullición normal del metanol (CH_3OH) es 64.7 °C y su entalpía molar de vaporización es ΔH_{vap} = 71.8 kJ/mol. **(a)** Cuando el $CH_3OH(l)$ hierve en su punto de ebullición normal, ¿su entropía aumenta o disminuye? **(b)** Calcule el valor de ΔS cuando se evapora un mol de $CH_3OH(l)$ a 64.7 °C.

19.24 El cesio elemental (Cs) se congela a 28.4 °C, y su entalpía molar de fusión es ΔH_{fus} = 2.09 kJ/mol. **(a)** Cuando el cesio fundido se solidifica para formar Cs(*s*) en su punto de fusión normal, ¿el ΔS es positivo o negativo? **(b)** Calcule el valor de ΔS cuando se solidifican 15.0 g de Cs(*l*) a 28.4 °C.

19.25 **(a)** Exprese la segunda ley de la termodinámica en palabras. **(b)** Si la entropía del sistema aumenta durante un proceso reversible, ¿qué puede decir sobre el cambio de entropía del entorno? **(c)** En ciertos procesos espontáneos el sistema experimenta un cambio de entropía, ΔS = 42 J/K. ¿Qué concluye sobre $\Delta S_{entorno}$?

19.26 (a) Exprese la segunda ley de la termodinámica como una ecuación matemática. (b) En un proceso espontáneo en particular la entropía del sistema disminuye. ¿Qué concluye sobre el signo y magnitud de $\Delta S_{entorno}$? (c) Durante cierto proceso reversible, el entorno experimenta un cambio de entropía, $\Delta S_{entorno} = -78$ J/K. ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema para este proceso?

19.27 El volumen de 0.100 mol de gas helio a 27 °C aumenta isotérmicamente de 2.00 a 5.00 L. Suponiendo que es un gas ideal, calcule el cambio de entropía del proceso.

19.28 La presión de 0.850 mol de gas neón aumenta de 1.25 a 2.75 atm a 100 °C. Suponiendo que el gas es ideal, calcule el ΔS para este proceso.

La interpretación molecular de la entropía

19.29 ¿Cómo afectará cada uno de los siguientes cambios al número de microestados disponibles para un sistema: (a) un aumento de temperatura, (b) una disminución de volumen, (c) un cambio de estado de líquido a gas?

19.30 (a) Utilizando el calor de vaporización del apéndice B, calcule el cambio de entropía de vaporización del agua a 25 °C y a 100 °C. (b) De acuerdo con sus conocimientos sobre microestados y la estructura del agua líquida, explique la diferencia entre estos dos valores.

19.31 (a) ¿Qué espera sobre el signo de ΔS en una reacción química en la que dos moles de reactivos gaseosos se convierten en tres moles de productos gaseosos? (b) ¿En cuáles de los procesos del ejercicio 19.9 la entropía del sistema aumenta?

19.32 (a) En una reacción química se combinan dos gases para formar un sólido. ¿Qué espera del signo de ΔS? (b) ¿Cómo cambia la entropía del sistema en los procesos descritos en el ejercicio 19.10?

19.33 ¿Cómo cambia la entropía del sistema cuando (a) un sólido se funde, (b) un gas se licua, (c) un sólido se sublima?

19.34 ¿Cómo cambia la entropía del sistema cuando (a) la temperatura del sistema aumenta, (b) el volumen de un gas aumenta, (c) se mezclan volúmenes iguales de etanol y agua para formar una disolución.

19.35 (a) Enuncie la tercera ley de la termodinámica. (b) Distinga entre el movimiento de traslación, el de vibración y el de rotación de una molécula. (c) Ilustre estos tres tipos de movimientos con dibujos de la molécula del HCl.

19.36 (a) La energía de un gas aumenta cuando se calienta. Utilizando al CO_2 como ejemplo, ilustre las diferentes formas en que puede distribuirse la energía adicional entre las moléculas del gas. (b) Se le dice que aumenta el número de microestados de un sistema. ¿Qué le indica esto sobre la entropía del sistema?

19.37 (a) Utilizando la figura 19.14 como un modelo, esquematice cómo cambia la entropía del agua conforme se calienta de −50 a 110 °C en el nivel del mar. Muestre las temperaturas a las que hay aumentos verticales en la entropía. (b) ¿Qué proceso tiene el cambio de entropía más grande: la fusión del hielo o la ebullición del agua? Explique su respuesta.

19.38 El propanol (C_3H_7OH) funde a −126.5 °C y hierve a 97.4 °C. Haga un esquema cualitativo sobre cómo cambia la entropía cuando el vapor de propanol a 150 °C y 1 atm se enfría para formar propanol sólido a −150 °C y 1 atm.

19.39 En el caso de cada uno de los siguientes pares, elija la sustancia con la entropía más alta por mol a una temperatura dada: (a) Ar(*l*) o Ar(*g*), (b) He(*g*) a 3 atm de presión o He(*g*) a 1.5 atm de presión, (c) 1 mol de Ne(*g*) en 15.0 L o 1 mol de Ne(*g*) en 1.50 L, (d) $CO_2(g)$ o $CO_2(s)$.

19.40 En el caso de los siguientes pares, indique qué sustancia posee la entropía estándar más grande: (a) 1 mol de $P_4(g)$ a 300 °C, 0.01 atm, o 1 mol de $As_4(g)$ a 300 °C, 0.01 atm; (b) 1 mol de $H_2O(g)$ a 100 °C, 1 atm, o 1 mol de $H_2O(l)$ a 100 °C, 1 atm; (c) 0.5 mol de $N_2(g)$ a 298 K, 20 L de volumen o 0.5 mol de $CH_4(g)$ a 298 K, 20 L de volumen; (d) 100 g de $Na_2SO_4(s)$ a 30 °C o 100 g de $Na_2SO_4(ac)$ a 30 °C.

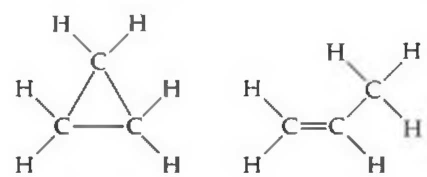
19.41 Prediga el signo del cambio de entropía del sistema para cada una de las siguientes reacciones:
(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$
(b) $Ba(OH)_2(s) \longrightarrow BaO(s) + H_2O(g)$
(c) $CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$
(d) $FeCl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow Fe(s) + 2\,HCl(g)$

19.42 Prediga el signo de ΔS_{sis} para cada uno de los siguientes procesos: (a) El Ar gaseoso se licua a 80 K. (b) El N_2O_4 gaseoso se disocia para formar NO_2 gaseoso. (c) El potasio sólido reacciona con O_2 gaseoso para formar superóxido de potasio sólido, KO_2. (d) El bromuro de plomo precipita después de mezclar $Pb(NO_3)_2(ac)$ y $KBr(ac)$.

Cambios de entropía en reacciones químicas

19.43 En cada uno de los siguientes pares, ¿qué compuesto esperaría que tuviera la entropía molar estándar más elevada: (a) $C_2H_2(g)$ o $C_2H_6(g)$; (b) $CO_2(g)$ o $CO(g)$? Explique su respuesta.

19.44 Los isómeros ciclopropano y propileno tienen la fórmula C_3H_6. De acuerdo con las estructuras moleculares que aparecen a continuación, ¿cuál de estos isómeros esperaría que tuviera la entropía molar estándar más elevada a 25 °C?



Ciclopropano   Propileno

19.45 Utilice el apéndice C para comparar las entropías estándar a 25 °C para los siguientes pares de sustancias: **(a)** $Sc(s)$ y $Sc(g)$; **(b)** $NH_3(g)$ y $NH_3(ac)$; **(c)** 1 mol de $P_4(g)$ y 2 moles de $P_2(g)$; **(d)** C(grafito) y C(diamante). En cada caso explique la diferencia en los valores de la entropía.

19.46 Utilice el apéndice C para comparar las entropías estándar a 25 °C para los siguientes pares de sustancias: **(a)** $CuO(s)$ y $Cu_2O(s)$; **(b)** 1 mol de $N_2O_4(g)$ y 2 moles de $NO_2(g)$; **(c)** $SiO_2(s)$ y $CO_2(g)$; **(d)** $CO(g)$ y $CO_2(g)$. Para cada par explique la diferencia en los valores de la entropía.

[19.47] Las entropías estándar a 298 K para ciertos elementos del grupo 4A son las siguientes: C(*s*, diamante) = 2.43 J/mol-K; $Si(s)$ = 18.81 J/mol-K; $Ge(s)$ = 31.09 J/mol-K, y $Sn(s)$ = 51.18 J/mol-K. Todos menos el Sn tienen la estructura del diamante. ¿Cómo explica la tendencia en los valores de $S°$?

[19.48] Tres de las formas del carbono elemental son el grafito, el diamante y el buckminsterfullereno. Las entropías a 298 K para el grafito y el diamante aparecen en el apéndice C. **(a)** Explique la diferencia en los valores de $S°$ del grafito y el diamante de acuerdo con sus estructuras (Figura 11.41). **(b)** ¿Qué esperaría para el valor de $S°$ del buckminsterfullereno (Figura 11.43) con respecto a los valores del grafito y el diamante? Explique su respuesta.

19.49 Utilizando los valores de $S°$ del apéndice C, calcule los valores de $\Delta S°$ para las siguientes reacciones. En cada caso explique el signo de $\Delta S°$.
(a) $C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$
(b) $N_2O_4(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$
(c) $Be(OH)_2(s) \longrightarrow BeO(s) + H_2O(g)$
(d) $2\,CH_3OH(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 4\,H_2O(g)$

19.50 Calcule los valores de $\Delta S°$ para las siguientes reacciones utilizando los valores tabulados de $S°$ del apéndice C. En cada caso explique el signo de $\Delta S°$.
(a) $N_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$
(b) $K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$
(c) $Mg(OH)_2(s) + 2\,HCl(g) \longrightarrow MgCl_2(s) + 2\,H_2O(l)$
(d) $CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$

Energía libre de Gibbs

19.51 **(a)** En el caso de un proceso que ocurre a temperatura constante, exprese el cambio en la energía libre de Gibbs en términos de los cambios de entalpía y entropía del sistema. **(b)** Para un cierto proceso que ocurre a T y P constantes, el valor de ΔG es positivo. ¿A qué conclusión llega? **(c)** ¿Cuál es la relación entre el ΔG de un proceso y la velocidad a la que ocurre?

19.52 **(a)** ¿Cuál es el significado del cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, comparado con ΔG? **(b)** Para cualquier proceso que ocurre a temperatura y presión constantes, ¿cuál es el significado de $\Delta G = 0$? **(c)** Para cierto proceso, ΔG es grande y negativo. ¿Esto significa que el proceso necesariamente ocurre de forma rápida?

19.53 Para una cierta reacción química, $\Delta H° = -35.4$ kJ y $\Delta S° = -85.5$ J/K. **(a)** ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? **(b)** ¿La reacción da lugar a un aumento o una disminución de la aleatoriedad o desorden del sistema? **(c)** Calcule $\Delta G°$ para la reacción a 298 K. **(d)** ¿La reacción es espontánea a 298 K bajo condiciones estándar?

19.54 Para una cierta reacción química, $\Delta H° = -19.5$ kJ y $\Delta S° = +42.7$ J/K. **(a)** ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? **(b)** ¿La reacción da lugar a un aumento o una disminución de la aleatoriedad o desorden del sistema? **(c)** Calcule $\Delta G°$ para la reacción a 298 K. **(d)** ¿La reacción es espontánea a 298 K bajo condiciones estándar?

19.55 Utilizando los datos del apéndice C, calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ a 298 K para cada una de las siguientes reacciones. En cada caso demuestre que $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$.
(a) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,HF(g)$
(b) C(*s*, grafito) + $2\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(g)$
(c) $2\,PCl_3(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,POCl_3(g)$
(d) $2\,CH_3OH(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + 2\,H_2O(g)$

19.56 Utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ a 25 °C para cada una de las siguientes reacciones. En cada caso demuestre que $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$.
(a) $2\,Cr(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Cr_2O_3(s)$
(b) $BaCO_3(s) \longrightarrow BaO(s) + CO_2(g)$
(c) $2\,P(s) + 10\,HF(g) \longrightarrow 2\,PF_5(g) + 5\,H_2(g)$
(d) $K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$

19.57 Utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta G°$ en las siguientes reacciones. Indique si cada reacción es espontánea bajo condiciones estándar.
(a) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$
(b) $NO_2(g) + N_2O(g) \longrightarrow 3\,NO(g)$
(c) $6\,Cl_2(g) + 2\,Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4\,FeCl_3(s) + 3\,O_2(g)$
(d) $SO_2(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow S(s) + 2\,H_2O(g)$

19.58 Utilizando los datos del apéndice C, calcule el cambio de energía libre de Gibbs de cada una de las siguientes reacciones. En cada caso indique si la reacción es espontánea bajo condiciones estándar.
(a) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,HCl(g)$
(b) $MgCl_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow MgO(s) + 2\,HCl(g)$
(c) $2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2H_4(g) + H_2(g)$
(d) $2\,NOCl(g) \longrightarrow 2\,NO(g) + Cl_2(g)$

19.59 El ciclohexano (C_6H_{12}) es un hidrocarburo líquido a temperatura ambiente. **(a)** Escriba una ecuación balanceada para la combustión de $C_6H_{12}(l)$ para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. **(b)** Sin utilizar datos termodinámicos, prediga si el $\Delta G°$ de esta reacción es más negativo o menos negativo que $\Delta H°$.

19.60 El dióxido de azufre reacciona con óxido de estroncio de la siguiente forma:

$$SO_2(g) + SrO(s) \longrightarrow SrSO_3(s)$$

(a) Sin utilizar datos termodinámicos, prediga si $\Delta G°$ para esta reacción es más o menos negativo que $\Delta H°$. **(b)** Si sólo tuviera información sobre la entalpía estándar de esta reacción, ¿cómo le haría para estimar el valor de $\Delta G°$ a 298 K, utilizando datos del apéndice C correspondientes a otras sustancias?

19.61 Clasifique cada una de las siguientes reacciones según los cuatro tipos posibles que resumimos en la tabla 19.4:

(a) $N_2(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow 2\,NF_3(g)$
$\Delta H° = -249$ kJ; $\Delta S° = -278$ J/K

(b) $N_2(g) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NCl_3(g)$
$\Delta H° = 460$ kJ; $\Delta S° = -275$ J/K

(c) $N_2F_4(g) \longrightarrow 2\,NF_2(g)$
$\Delta H° = 85$ kJ; $\Delta S° = 198$ J/K

19.62 A partir de los valores dados para $\Delta H°$ y $\Delta S°$, calcule $\Delta G°$ para cada una de las siguientes reacciones a 298 K. Si la reacción no es espontánea bajo condiciones estándar a 298 K, ¿a qué temperatura (si la hay) la reacción sería espontánea?

(a) $2\,PbS(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,PbO(s) + 2\,SO_2(g)$
$\Delta H° = -844$ kJ; $\Delta S° = -165$ J/K

(b) $2\,POCl_3(g) \longrightarrow 2\,PCl_3(g) + O_2(g)$
$\Delta H° = 572$ kJ; $\Delta S° = 179$ J/K

19.63 Una reacción en particular es espontánea a 450 K. El cambio de entalpía para la reacción es +34.5 kJ. ¿Qué concluye sobre el signo y la magnitud de ΔS para la reacción?

19.64 Cierta reacción no es espontánea a −25 °C. El cambio de entropía de la reacción es 95 J/K. ¿Qué puede concluir sobre el signo y magnitud de ΔH?

19.65 Para una reacción en particular, $\Delta H = -32$ kJ y $\Delta S = -98$ J/K. Suponga que ΔH y ΔS no varían con la temperatura. **(a)** ¿A qué temperatura la reacción tendrá un $\Delta G = 0$? **(b)** Si T aumenta en el inciso (a), ¿la reacción será espontánea o no espontánea?

19.66 Las reacciones en las que una sustancia se descompone perdiendo CO se conocen como reacciones de *descarbonilación*. La descarbonilación del ácido acético procede de la siguiente forma:

$$CH_3COOH(l) \longrightarrow CH_3OH(g) + CO(g)$$

Utilizando los datos del apéndice C, calcule la temperatura mínima a la que este proceso será espontáneo bajo condiciones estándar. Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no varían con la temperatura.

19.67 Considere la siguiente reacción entre los óxidos de nitrógeno:

$$NO_2(g) + N_2O(g) \longrightarrow 3\,NO(g)$$

(a) Utilice los datos del apéndice C para predecir cómo varía el $\Delta G°$ de la reacción cuando aumenta la temperatura. **(b)** Calcule $\Delta G°$ a 800 K, suponiendo que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ no cambian con la temperatura. Bajo condiciones estándar, ¿la reacción es espontánea a 800 K? **(c)** Calcule $\Delta G°$ a 1000 K. ¿La reacción es espontánea bajo condiciones estándar a esta temperatura?

19.68 El metanol (CH_3OH) puede prepararse por la oxidación controlada del metano:

$$CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

(a) Utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta H°$ y $\Delta S°$ en esta reacción. **(b)** ¿Cómo espera que varíe el $\Delta G°$ de la reacción con un aumento de temperatura? **(c)** Calcule $\Delta G°$ a 298 K. Bajo condiciones estándar, ¿la reacción es espontánea a esta temperatura? **(d)** ¿Hay alguna temperatura a la que la reacción estaría en equilibrio bajo condiciones estándar y que sea lo suficientemente baja para que los compuestos involucrados puedan ser estables?

[19.69] **(a)** Utilice los datos del apéndice C para estimar el punto de ebullición del benceno, $C_6H_6(l)$. **(b)** Utilice una fuente de referencia, como el *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, para encontrar el punto de ebullición experimental del benceno. ¿Cómo explica cualquier desviación entre su respuesta al inciso (a) y el valor experimental?

[19.70] **(a)** Utilizando los datos del apéndice C, estime la temperatura a la que el cambio de energía libre de la transformación de $I_2(s)$ en $I_2(g)$ es cero. ¿Qué suposiciones debe hacer para llegar a este estimado? **(b)** Utilice una fuente de referencia, como WebElements (www.webelements.com), para encontrar los puntos de fusión y ebullición experimentales del I_2. **(c)** ¿Cuál de los valores del inciso (b) se acerca al valor que obtuvo en el inciso (a)?, ¿puede explicar por qué es esto?

19.71 El acetileno gaseoso, $C_2H_2(g)$, se utiliza en soldaduras. **(a)** Escriba una ecuación balanceada para la combustión del acetileno gaseoso en $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. **(b)** ¿Cuánto calor se produce al quemar 1 mol de C_2H_2 bajo condiciones estándar si tanto los reactivos como los productos se llevan a los 298 K? **(c)** ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo útil que puede obtenerse bajo condiciones estándar por esta reacción?

19.72 **(a)** ¿Cuánto calor se produce al quemar 1 mol de etano (C_2H_6) bajo condiciones estándar si los reactivos y productos se llevan a 298 K, y se forma $H_2O(l)$? **(b)** ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo útil que puede realizar este sistema bajo condiciones estándar?

Energía libre y equilibrio

19.73 Explique de manera cualitativa cómo cambia el ΔG en cada una de las siguientes reacciones conforme aumenta la presión parcial del O_2:

(a) $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$
(b) $2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$
(c) $2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$

19.74 Indique si ΔG aumenta, disminuye o no cambia cuando la presión parcial del H_2 aumenta en cada una de las siguientes reacciones:

(a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$
(b) $2\,HBr(g) \longrightarrow H_2(g) + Br_2(g)$
(c) $2\,H_2(g) + C_2H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

19.75 Considere la reacción $2\,NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$. **(a)** Utilizando los datos del apéndice C, calcule $\Delta G°$ a 298 K. **(b)** Calcule ΔG a 298 K si las presiones parciales del NO_2 y del N_2O_4 son 0.40 y 1.60 atm, respectivamente.

19.76 Considere la reacción $6\,H_2(g) + P_4(g) \longrightarrow 4\,PH_3(g)$. **(a)** Utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta G°$ a 298 K. **(b)** Calcule ΔG a 298 K si la mezcla de reacción consiste en H_2 de 8.0 atm, P_4 de 0.050 atm y PH_3 de 0.22 atm.

19.77 Utilice los datos del apéndice C para calcular la constante de equilibrio, K, a 298 K para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$
(b) $C_2H_5OH(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2O(g)$
(c) $3\,C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$

19.78 Escriba la expresión de la constante de equilibrio y calcule el valor de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones a 298 K, utilizando los datos del apéndice C:

(a) $NaHCO_3(s) \rightleftharpoons NaOH(s) + CO_2(g)$
(b) $2\,HBr(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) + Br_2(g)$
(c) $2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$

19.79 Considere la descomposición del carbonato de calcio:

$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons BaO(s) + CO_2(g)$$

A partir de los datos del apéndice C, calcule la presión de equilibrio del CO_2 a **(a)** 298 K y **(b)** 1100 K.

19.80 Considere la siguiente reacción:

$$PbCO_3(s) \rightleftharpoons PbO(s) + CO_2(g)$$

Utilice los datos del apéndice C para calcular la presión de equilibrio del CO_2 en el sistema a **(a)** 400 °C y **(b)** 180 °C.

19.81 El valor de K_a correspondiente al ácido nitroso (HNO_2) a 25 °C aparece en el apéndice D. **(a)** Escriba la ecuación química para el equilibrio que corresponde a K_a. **(b)** Utilizando el valor de K_a, calcule $\Delta G°$ para la disociación de ácido nitroso en disolución acuosa. **(c)** ¿Cuál es el valor de ΔG en el equilibrio? **(d)** ¿Cuál es el valor de ΔG cuando $[H^+] = 5.0 \times 10^{-2}\,M$, $[NO_2^-] = 6.0 \times 10^{-4}\,M$ y $[HNO_2] = 0.20\,M$?

19.82 La K_b de la metilamina (CH_3NH_2) a 25 °C aparece en el apéndice D. **(a)** Escriba la ecuación química para el equilibrio que corresponde a K_b. **(b)** Utilizando el valor de K_b, calcule $\Delta G°$ para el equilibrio del inciso (a). **(c)** ¿Cuál es el valor de ΔG en el equilibrio? **(d)** ¿Cuál es el valor de ΔG cuando $[CH_3NH_3^+] = [H^+] = 1.5 \times 10^{-8}\,M$, $[CH_3NH_3^+] = 5.5 \times 10^{-4}\,M$ y $[CH_3NH_2] = 0.120\,M$?

EJERCICIOS ADICIONALES

19.83 Indique si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa. Si es falsa, corríjala. **(a)** La factibilidad de producir NH_3 a partir de N_2 y H_2 depende completamente del valor de ΔH para el proceso $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$. **(b)** La reacción de $Na(s)$ con $Cl_2(g)$ para formar $NaCl(s)$ es un proceso espontáneo. **(c)** Los procesos espontáneos pueden en principio ser conducidos a la reversibilidad. **(d)** Los procesos espontáneos en general requieren que se realice trabajo para forzarlos a avanzar. **(e)** Los procesos espontáneos son aquellos que son exotérmicos y que dan lugar a un mayor grado de orden en el sistema.

19.84 Para cada uno de los siguientes procesos, indique si espera que los signos de ΔS y ΔH sean positivos, negativos o aproximadamente cero. **(a)** Un sólido se sublima. **(b)** La temperatura de una muestra de $Co(s)$ es diminuida de 60 a 25 °C. **(c)** El alcohol etílico se evapora de un matraz. **(d)** Una molécula diatómica se disocia en átomos. **(e)** Se quema una pieza de carbón para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$.

19.85 La reacción $2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$ es altamente espontánea y tiene un valor negativo de $\Delta S°$. La segunda ley de la termodinámica establece que en cualquier proceso espontáneo siempre hay un aumento en la entropía del universo. ¿Hay inconsistencia entre la reacción anterior y la segunda ley?

19.86 El nitrato de amonio se disuelve espontáneamente y endotérmicamente en agua a temperatura ambiente. ¿Qué puede deducir sobre el signo de ΔS para este proceso de disolución?

[19.87] La *regla de Trouton* establece que para muchos líquidos en sus puntos de ebullición normales, la entropía molar estándar de vaporización es de aproximadamente 88 J/mol-K. **(a)** Estime el punto de ebullición normal del bromo, Br_2, determinando $\Delta H°_{vap}$ para el Br_2 a partir de los datos del apéndice C. Asuma que el $\Delta H°_{vap}$ permanece constante con la temperatura y que cumple la regla de Trouton. **(b)** Busque el punto de ebullición normal del Br_2 en un manual de química o en el sitio WebElements (www.webelements.com).

[19.88] Para la mayoría de los compuestos que aparecen en el apéndice C, el valor de $\Delta G_f°$ es más positivo (o menos negativo) que el valor de $\Delta H_f°$. **(a)** Explique esta observación, utilizando como ejemplos al $NH_3(g)$, $CCl_4(l)$ y $KNO_3(s)$. **(b)** Una excepción a esta observación es el $CO(g)$. Explique la tendencia en los valores de $\Delta H_f°$ y $\Delta G_f°$ para esta molécula.

19.89 Considere las tres reacciones siguientes:

(i) $Ti(s) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(g)$
(ii) $C_2H_6(g) + 7\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,CCl_4(g) + 6\,HCl(g)$
(iii) $BaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow BaCO_3(s)$

(a) Para cada una de las reacciones, utilice los datos del apéndice C para calcular $\Delta H°$, $\Delta G°$ y $\Delta S°$ a 25 °C. **(b)** ¿Cuáles de estas reacciones son espontáneas bajo condiciones estándar a 25 °C? **(c)** Para cada una de las reacciones, prediga la forma en que el cambio en la energía libre varía con un aumento de temperatura.

19.90 Utilizando los datos del apéndice C y dadas las presiones listadas, calcule el ΔG para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$
$P_{N_2} = 2.6$ atm, $P_{H_2} = 5.9$ atm, $P_{NH_3} = 1.2$ atm
(b) $2\,N_2H_4(g) + 2\,NO_2(g) \longrightarrow 3\,N_2(g) + 4\,H_2O(g)$
$P_{N_2H_4} = P_{NO_2} = 5.0 \times 10^{-2}$ atm, $P_{N_2} = 0.5$ atm, $P_{H_2O} = 0.3$ atm
(c) $N_2H_4(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2(g)$
$P_{N_2H_4} = 0.5$ atm, $P_{N_2} = 1.5$ atm, $P_{H_2} = 2.5$ atm

19.91 **(a)** Para cada una de las siguientes reacciones, prediga el signo de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ y explique brevemente cómo estos factores determinan la magnitud de K. **(b)** De acuerdo con sus conocimientos de química general, prediga cuál de estas reacciones tendrá una $K > 0$. **(c)** En cada caso indique si K debe aumentar o disminuir con un aumento de temperatura.

(i) $2\,Mg(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,MgO(s)$
(ii) $2\,KI(s) \rightleftharpoons 2\,K(g) + I_2(g)$
(iii) $Na_2(g) \rightleftharpoons 2\,Na(g)$
(iv) $2\,V_2O_5(s) \rightleftharpoons 4\,V(s) + 5\,O_2(g)$

19.92 El ácido acético puede producirse combinando metanol con monóxido de carbono, un ejemplo de una reacción de *carbonilación*:

$$CH_3OH(l) + CO(g) \longrightarrow CH_3COOH(l)$$

(a) Calcule la constante de equilibrio para la reacción a 25 °C. **(b)** Industrialmente esta reacción se lleva a cabo a temperaturas por arriba de los 25 °C. ¿Un aumento de temperatura producirá un aumento o una disminución en la fracción molar del ácido acético en el equilibrio?, ¿por qué se utilizan temperaturas elevadas? **(c)** ¿A qué temperatura esta reacción tiene una constante de equilibrio igual a 1? (Puede asumir que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura, y puede ignorar cualquier cambio de fase que pudiera ocurrir).

19.93 La oxidación de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en el tejido corporal produce CO_2 y H_2O. En contraste, la descomposición anaeróbica, la cual ocurre durante la fermentación, produce etanol (C_2H_5OH) y CO_2. **(a)** Utilizando los datos del apéndice C, compare las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \rightleftharpoons 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

$$C_6H_{12}O_6(s) \rightleftharpoons 2\,C_2H_5OH(l) + 2\,CO_2(g)$$

(b) Compare el trabajo máximo que puede obtenerse de estos procesos bajo condiciones estándar.

[19.94] La conversión de gas natural, el cual es principalmente metano, en productos que contienen dos o más átomos de carbono, como el etano (C_2H_6), es un proceso químico industrial muy importante. En principio, el metano puede convertirse en etano e hidrógeno:

$$2\,CH_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$$

En la práctica, esta reacción se realiza en presencia de oxígeno:

$$2\,CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g) + H_2O(g)$$

(a) Utilizando los datos del apéndice C, calcule la K para estas reacciones a 25 y 500 °C. **(b)** ¿La diferencia en $\Delta G°$ de las dos reacciones se debe principalmente al término de entalpía (ΔH) o al término de entropía ($-T\Delta S$)? **(c)** Explique cómo las reacciones anteriores son un ejemplo sobre cómo impulsar una reacción no espontánea, como explicamos en el recuadro "La química y la vida" de la sección 19.7. **(d)** La reacción de CH_4 y O_2 para formar C_2H_6 y H_2O debe realizarse con cuidado par evitar una reacción competitiva. ¿Cuál es la reacción competitiva más probable?

[19.95] Las células utilizan la hidrólisis del trifosfato de adenosina (ATP) como una fuente de energía (Figura 19.20). La conversión de ATP en ADP tiene un cambio de energía libre estándar de -30.5 kJ/mol. Si toda la energía libre del metabolismo de glucosa,

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

se utiliza en la conversión de ADP en ATP, ¿cuántos moles de ATP pueden producirse por cada mol de glucosa?

[19.96] La concentración del ion potasio en el plasma sanguíneo es de aproximadamente 5.0×10^{-3} M, mientras que la concentración en el fluido de las células musculares es mucho mayor (0.15 M). El plasma y el fluido intracelular están separados por la membrana celular, la cual suponemos permeable sólo para el K^+. **(a)** ¿Cuál es el ΔG para la transferencia de 1 mol de K^+ desde el plasma sanguíneo hasta el fluido celular a la temperatura corporal de 37 °C? **(b)** ¿Cuál es la cantidad mínima de trabajo que debe utilizarse para transferir este K^+?

[19.97] La relación entre la temperatura de una reacción, su cambio de entalpía estándar y la constante de equilibrio a esa temperatura puede expresarse como en la siguiente ecuación lineal:

$$\ln K = \frac{-\Delta H°}{RT} + \text{constante}$$

(a) Explique cómo se puede utilizar esta ecuación para determinar experimentalmente $\Delta H°$ a partir de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas. **(b)** Deduzca la ecuación anterior, utilizando las relaciones dadas en este capítulo. ¿A qué es igual la constante?

[19.98] Una forma de deducir la ecuación 19.3 depende de la observación de que a T constante, el número de formas, W, de arreglar m partículas de un gas ideal en un volumen V es proporcional al volumen elevado a la potencia m:

$$W \propto V^m$$

Utilice esta relación y la relación de Boltzmann entre la entropía y el número de arreglos (Ecuación 19.5) para deducir la ecuación para el cambio de entropía para la expansión o compresión isotérmica de n moles de un gas ideal.

[19.99] Cerca del 86% de la energía eléctrica mundial se produce mediante turbinas de vapor, una forma de máquina de calor. En su análisis de una máquina de calor ideal, Sadi Carnot concluyó que la eficiencia máxima posible está definida por el trabajo total que puede realizar la máquina, dividido entre la cantidad de calor disponible para hacer el trabajo (por ejemplo, a partir de vapor caliente producido por la combustión de un combustible como carbón o metano). Esta eficiencia está dada por la relación $(T_{\text{elevada}} - T_{\text{baja}})/T_{\text{elevada}}$, donde T_{elevada} es la temperatura del calor que entra en la máquina y T_{baja} es la del calor que libera la máquina. **(a)** ¿Cuál es la eficiencia máxima posible de una máquina de calor que funciona entre una temperatura de entrada de 700 K y una temperatura de salida de 288 K? **(b)** ¿Por qué es importante que las plantas de energía eléctricas se ubiquen cerca de cuerpos de agua relativamente fríos? **(c)** ¿Bajo qué condiciones podría funcionar una máquina de calor con un 100% de eficiencia o aproximado? **(d)** Con frecuencia se dice que si la energía de combustión de un combustible como el metano fuera capturada en una celda de combustible eléctrica, en lugar de quemarlo en una máquina de calor, una fracción más grande de la energía podría generar trabajo útil. Haga un dibujo cualitativo como el de la figura 5.10 que ilustre el hecho de que, en principio, la ruta de la celda de combustible produciría más trabajo útil que la ruta de la máquina de calor a partir de la combustión del metano.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

19.100 La mayoría de los líquidos siguen la regla de Trouton, la cual establece que la entropía molar de vaporización se encuentra en el intervalo de 88 ± 5 J/mo-K. Los puntos de ebullición normales y las entalpías de vaporización de varios líquidos orgánicos son los siguientes:

Sustancia	Punto de ebullición normal (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Acetona, $(CH_3)_2CO$	56.1	29.1
Éter dimetílico, $(CH_3)_2O$	−24.8	21.5
Etanol, C_2H_5OH	78.4	38.6
Octano, C_8H_{18}	125.6	34.4
Piridina, C_5H_5N	115.3	35.1

(a) Calcule ΔS_{vap} para cada uno de los líquidos. ¿Todos los líquidos cumplen a la ley de Trouton? (b) Con respecto a las fuerzas intermoleculares (Sección 11.2), ¿puede explicar cualesquier excepciones a la regla? (c) ¿Esperaría que el agua cumpliera la regla de Trouton? Utilizando los datos del apéndice B, compruebe la precisión de su conclusión. (d) El clorobenceno (C_6H_5Cl) hierve a 131.8 °C. Utilice la regla de Trouton para estimar el ΔH_{vap} de esta sustancia.

19.101 Considere la polimerización del etileno en polietileno. (Sección 12.6) (a) ¿Qué predeciría con respecto al signo del cambio de entropía durante la polimerización (ΔS_{polim})? Explique su razonamiento. (b) La polimerización del etileno es un proceso espontáneo a temperatura ambiente. ¿Qué concluye sobre el cambio de entalpía durante la polimerización (ΔH_{polim})? (c) Utilice las entalpías de enlace promedio (Tabla 8.4) para estimar el valor de ΔH_{polim} por monómero de etileno adicionado. (d) El polietileno es un *polímero de adición*. En comparación, el Nylon 66 es un *polímero de condensación*. ¿Cómo esperaría que fuera el ΔS_{polim} de un polímero de condensación comparado con el de un polímero de adición? Explique su respuesta.

19.102 En la cinética química, la *entropía de activación* es el cambio de entropía del proceso en el que los reactivos alcanzan el complejo activado. La entropía de activación de los procesos bimoleculares por lo general es negativa. Explique esta observación con respecto a la figura 14.15.

19.103 En el capítulo 18, "Química ambiental", explicamos los siguientes procesos. Estime si la entropía del sistema aumenta o disminuye durante cada proceso: (a) la fotodisociación del $O_2(g)$, (b) la formación de ozono a partir de moléculas de oxígeno y átomos de oxígeno, (c) la difusión de CFCs en la estratosfera, (d) la desalinización del agua por ósmosis inversa.

19.104 El disulfuro de carbono (CS_2) es una sustancia tóxica, altamente inflamable. Los siguientes datos termodinámicos están disponibles para el $CS_2(l)$ y $CS_2(g)$ a 298 K:

	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
$CS_2(l)$	89.7	65.3
$CS_2(g)$	117.4	67.2

(a) Represente la estructura de Lewis para la molécula. ¿Qué predice para el orden de enlace de los enlaces C—S? (b) Utilice el método RPECV para predecir la estructura de la molécula CS_2. (c) El CS_2 líquido arde en O_2 en una flama azul, y forma $CO_2(g)$ y $SO_2(g)$. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. (d) Utilizando los datos de la tabla anterior y los del apéndice C, calcule ΔH° y ΔG° para la reacción del inciso (c). ¿La reacción es exotérmica?, ¿es espontánea a 298 K? (e) Utilice los datos de la tabla anterior para calcular ΔS° a 298 K para la evaporación de $CS_2(l)$. ¿El signo de ΔS° es el que esperaría para una evaporación? (f) Utilizando los datos de la tabla anterior y su respuesta al inciso (e), estime el punto de ebullición del $CS_2(l)$. ¿Predeciría que la sustancia será un líquido o un gas a 298 K y 1 atm?

[19.105] Los siguientes datos comparan las entalpías estándar y las energías libres de formación de algunas sustancias iónicas cristalinas y disoluciones acuosas de las sustancias:

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
$AgNO_3(s)$	−124.4	−33.4
$AgNO_3(ac)$	−101.7	−34.2
$MgSO_4(s)$	−1283.7	−1169.6
$MgSO_4(ac)$	−1374.8	−1198.4

(a) Escriba la reacción de formación para el $AgNO_3(s)$. De acuerdo con esta reacción, ¿esperaría que la entropía del sistema aumentara o disminuyera después de la formación del $AgNO_3(s)$? (b) Utilice el ΔH_f° y ΔG_f° del $AgNO_3(s)$ para determinar el cambio de entropía después de la formación de la sustancia. ¿Su respuesta es consistente con su razonamiento en el inciso (a)? (c) ¿La disolución de $AgNO_3$ en agua es un proceso endotérmico o exotérmico?, ¿y la disolución de $MgSO_4$ en agua? (d) Tanto para el $AgNO_3$ como para el $MgSO_4$, utilice los datos para calcular el cambio de entropía cuando el sólido se disuelve en agua. (e) Explique los resultados del inciso (d) con respecto al material presentado en este capítulo y en el segundo recuadro de "Un panorama detallado" de la sección 13.5.

[19.106] Considere el siguiente equilibrio:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Los datos termodinámicos de estos gases están dados en el apéndice C. Puede asumir que el ΔH° y ΔS° no se modifican con la temperatura. (a) ¿A qué temperatura una mezcla de equilibrio contendrá cantidades iguales de los dos gases? (b) ¿A qué temperatura una mezcla de equilibrio con una presión total de 1 atm contendrá dos veces más de NO_2 que de N_2O_4? (c) ¿A qué temperatura una mezcla de equilibrio con una presión total de 10 atm contendrá dos veces más de NO_2 que de N_2O_4? (d) Explique los resultados de los incisos (b) y (c) utilizando el principio de Le Châtelier. (Sección 15.7)

[19.107] La reacción

$$SO_2(g) + 2\,H_2S(g) \rightleftharpoons 3\,S(s) + 2\,H_2O(g)$$

es la base de un método sugerido para eliminar el SO_2 de los gases de chimeneas de las plantas eléctricas. La energía libre estándar de cada sustancia aparece en el apéndice C. (a) ¿Cuál es la constante de equilibrio de la reacción a 298 K? (b) En principio, ¿esta reacción es un método factible para eliminar el SO_2? (c) Si $P_{SO_2} = P_{H_2S}$ y la presión de vapor del agua es 25 torr, calcule la presión de equilibrio del SO_2 en el sistema a 298 K. (d) ¿Esperaría que el proceso fuera más o menos eficaz a temperaturas más elevadas?

19.108 Cuando la mayoría de los polímeros elastoméricos se estiran (por ejemplo, una liga de hule), las moléculas se vuelven más ordenadas, como se ilustra aquí:

Suponga que estira una liga de hule. (a) ¿Espera que la entropía del sistema aumente o disminuya? (b) ¿Si la liga se estirara isotérmicamente, se necesitaría absorber o emitir calor para mantener la temperatura constante?

C A P Í T U L O 20

ELECTROQUÍMICA

UNA VARIEDAD DE BATERÍAS de tamaños, composición y voltajes diferentes.

A CONTINUACIÓN...

20.1 Estados de oxidación y reacciones de oxidación-reducción
Explicaremos brevemente los estados de oxidación y *las reacciones de oxidación-reducción (redox)*.

20.2 Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción
Aprenderemos a balancear las ecuaciones redox mediante el método de *medias-reacciones*.

20.3 Celdas voltaicas
Luego consideraremos las *celdas voltaicas*, las cuales producen electricidad a partir de reacciones redox espontáneas. En estas celdas, los electrodos sólidos funcionan como las superficies en las cuales se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. El electrodo en donde ocurre la oxidación es el *ánodo* y el electrodo en donde ocurre la reducción es el *cátodo*.

20.4 FEM de celda bajo condiciones estándar
Veremos que una de las características importantes de la celda voltaica es su *fem*, o voltaje, que es la diferencia de potenciales eléctricos entre los dos electrodos. Los potenciales de los electrodos se tabulan para la reducción de medias-reacciones bajo condiciones estándar (*potenciales de reducción estándar*). Se utilizan para calcular los voltajes de las celdas, para determinar las fuerzas relativas de los agentes oxidantes y agentes reductores y para predecir si una reacción redox en particular es espontánea.

20.5 Energía libre y reacciones de oxidación-reducción
Relacionaremos la energía libre de Gibbs, $\Delta G°$, con la fem de una celda electroquímica.

20.6 FEM de celda bajo condiciones no estándar
Podemos calcular el voltaje de las celdas que funcionan bajo condiciones no estándar mediante los voltajes estándar y de la ecuación de Nernst.

20.7 Baterías y celdas de combustible
Describiremos las baterías y las celdas de combustible, las cuales son fuentes de energía comercialmente importantes, que se basan en reacciones electroquímicas.

20.8 Corrosión
Luego, explicaremos la *corrosión*, un proceso electroquímico espontáneo donde intervienen los metales.

20.9 Electrólisis
Por último, nos enfocaremos en las reacciones redox no espontáneas y explicaremos las *celdas electrolíticas*, las cuales utilizan la electricidad para llevar a cabo las reacciones químicas.

ESTAMOS RODEADOS POR UNA SORPRENDENTE COLECCIÓN de mecanismos electrónicos portátiles como teléfonos celulares, reproductores portátiles de música, computadoras portátiles y dispositivos para juegos. Sin embargo, en ausencia de baterías, todos los mecanismos inalámbricos electrónicos actuales no serían

más que un peso extra. Por lo tanto, se han desarrollado una variedad de baterías de tamaños, composiciones y voltajes diferentes, como se puede apreciar en la fotografía que da inicio al capítulo. En la actualidad se llevan a cabo grandes investigaciones para el desarrollo de nuevas baterías con más energía, capacidad de recarga más rápida, más ligeras y a menor precio. Por ejemplo, en un esfuerzo para desarrollar una batería que dure lo suficiente para un día completo de funcionamiento, los fabricantes de baterías intentan aumentar su capacidad sin incrementar su masa. En el centro de dicho desarrollo está la utilización de reacciones de oxidación-reducción (redox), las cuales son las reacciones químicas que dan energía a las baterías.

Las reacciones de oxidación-reducción se encuentran entre las reacciones químicas más comunes e importantes. Están relacionadas con el funcionamiento de las baterías y de una gran variedad de procesos naturales importantes, como la corrosión del hierro,

el oscurecimiento de los alimentos y la respiración de los animales. Como vimos en el capítulo 4, la *oxidación* se refiere a la pérdida de electrones y la *reducción* se refiere a la ganancia de electrones. ∞ (Sección 4.4) Entonces, las reacciones de oxidación-reducción ocurren cuando se transfieren los electrones de un átomo que se oxida a un átomo que se reduce.

Los ejemplos de reacciones de oxidación-reducción que citamos en esta introducción son procesos espontáneos. También podemos utilizar energía eléctrica para originar que ocurran ciertas reacciones de oxidación-reducción no espontáneas. Un ejemplo común es la galvanoplastia (electrodeposición), en la cual las capas de un metal se cubren una a otra mediante la aplicación de un voltaje. La **electroquímica** es el estudio de las relaciones entre la electricidad y las reacciones químicas. Incluye el estudio tanto de los procesos espontáneos como los no espontáneos.

20.1 ESTADOS DE OXIDACIÓN Y REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

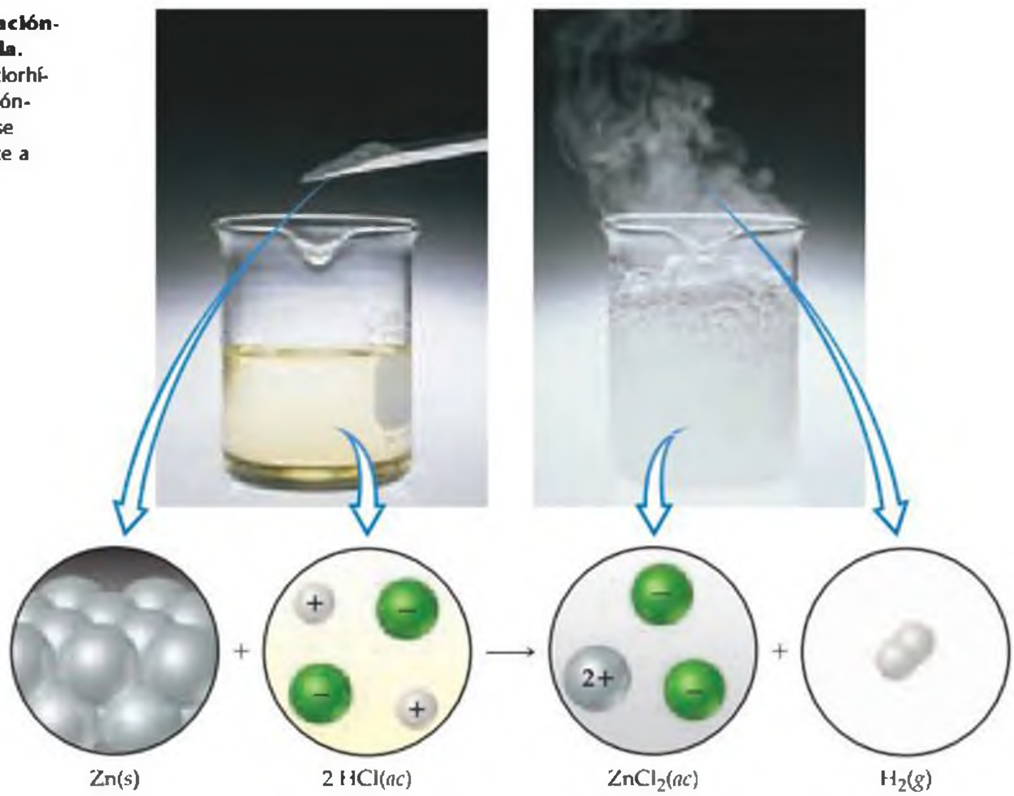
¿Cómo determinamos si una reacción química dada es una reacción de oxidación-reducción? Podemos hacerlo si hacemos el seguimiento de los *números de oxidación (estados de oxidación)* de todos los elementos involucrados en la reacción. ∞ (Sección 4.4) Este proceso identifica si algún elemento cambia de estado de oxidación. Por ejemplo, considere la reacción que ocurre cuando el zinc metálico se adiciona a un ácido fuerte (Figura 20.1 ▼):

$$Zn(s) + 2\,H^{+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad [20.1]$$

La reacción procede de manera espontánea y produce energía en forma de calor.

La ecuación química para esta reacción se puede escribir como

$$\underset{(0)}{Zn(s)} + 2\,\underset{(+1)}{H^{+}}(ac) \longrightarrow \underset{(+2)}{Zn^{2+}}(ac) + \underset{(0)}{H_2}(g) \qquad [20.2]$$



▶ **Figura 20.1 Reacción de oxidación-reducción en una disolución ácida.** La adición de zinc metálico al ácido clorhídrico origina una reacción de oxidación-reducción espontánea: el metal zinc se oxida a $Zn^{2+}(ac)$ y el $H^{+}(ac)$ se reduce a $H_2(g)$, lo cual produce un burbujeo vigoroso.

Al escribir el número de oxidación de cada elemento arriba o debajo de la ecuación, podemos ver de qué manera cambian los números de oxidación. El número de oxidación del Zn cambia de 0 a +2, y el del H cambia de +1 a 0. Así, ésta es una reacción de oxidación-reducción. Los electrones se transfieren desde los átomos de zinc hasta los iones de hidrógeno y, por lo tanto, el Zn se oxida y el H^+ se reduce.

En una reacción como la de la ecuación 20.2, ocurre una transferencia clara de electrones. El zinc pierde electrones como Zn(*s*) mientras se convierte en Zn^{2+}(*ac*) y el hidrógeno gana electrones como H^+(*ac*) mientras se convierte en H_2(*g*). Sin embargo, en algunas reacciones cambian los números de oxidación, pero no podemos indicar que cualquier sustancia literalmente gana o pierde electrones. Por ejemplo, considere la combustión del hidrógeno gas:

$$\underset{(0)}{2\,H_2(g)} + \underset{(0)}{O_2(g)} \longrightarrow 2\,\underset{(+1)}{H_2}\underset{(-2)}{O}(g) \qquad [20.3]$$

En esta reacción, el hidrógeno se oxida del estado de oxidación 0 a +1 y el oxígeno se reduce del estado de oxidación 0 a −2. Por lo tanto, la ecuación 20.3 es una reacción de oxidación-reducción. Sin embargo, el agua no es una sustancia iónica y por lo tanto no existe una transferencia completa de electrones del hidrógeno al oxígeno al formarse agua. Por lo tanto, utilizar estados de oxidación representa una forma apropiada de "contabilidad", pero generalmente no se debe igualar el estado de oxidación de un átomo con su carga real en un compuesto químico. ∞ (Sección 8.5 "Un panorama detallado: Números de oxidación, cargas formales y cargas parciales reales")

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los números o estados de oxidación, de los elementos del ion nitrito, NO_2^-?

En cualquier reacción de oxidación-reducción, debe ocurrir tanto la oxidación como la reducción. En otras palabras, si una sustancia se oxida, entonces otra se reduce: los electrones deben ir formalmente de un lugar a otro. La sustancia que hace posible que otra se oxide se llama **agente oxidante** o el **oxidante**. El agente oxidante elimina los electrones de otra sustancia y los toma para sí mismo; así, el agente oxidante se reduce a sí mismo. De manera similar, un **agente reductor** o **reductor**, es una sustancia que cede electrones y, por consiguiente, ocasiona que otra sustancia se reduzca. Por lo tanto el agente reductor se oxida durante el proceso. En la ecuación 20.2, H^+(*ac*) es el agente oxidante y Zn(*s*) es el agente reductor.

EJERCICIO RESUELTO 20.1 | Identificación de los agentes oxidantes y reductores

La batería de níquel-cadmio (nicad), una "celda seca" utilizada en los dispositivos que funcionan mediante baterías, utiliza la siguiente reacción redox para generar electricidad:

$$Cd(s) + NiO_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + Ni(OH)_2(s)$$

Identifique las sustancias que se oxidan y las que se reducen, e indique cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos una ecuación de oxidación-reducción y se nos pide identificar la sustancia que se oxida y la que se reduce y que identifiquemos una como agente oxidante y a otra como agente reductor.

Estrategia: Primero, asignamos estados o números de oxidación, a todos los átomos en la reacción y determinamos los elementos que cambian el estado de oxidación. Segundo, aplicamos las definiciones de oxidación y de reducción.

Resolución:

$$\underset{(0)}{Cd}(s) + \underset{(+4)}{Ni}\underset{(-2)}{O_2}(s) + 2\underset{(+1)}{H_2}\underset{(-2)}{O}(l) \longrightarrow \underset{(+2)}{Cd}(\underset{(-2)}{O}\underset{(+1)}{H})_2(s) + \underset{(+2)}{Ni}(\underset{(-2)}{O}\underset{(+1)}{H})_2(s)$$

El Cd incrementa su estado de oxidación de 0 a +2 y el Ni disminuye de +4 a +2. Debido a que el átomo de Cd aumenta su estado de oxidación, se oxida (pierde electrones) y por lo

tanto actúa como agente reductor. El átomo de Ni disminuye su estado de oxidación cuando el NiO_2 se convierte en $Ni(OH)_2$. De esta manera, el NiO_2 se reduce (gana electrones) y por lo tanto actúa como agente oxidante.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Identifique los agentes oxidante y reductor en la reacción de oxidación-reducción:

$$2\,H_2O(l) + Al(s) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^-(ac) + MnO_2(s)$$

Respuesta: El $Al(s)$ es el agente reductor; el $MnO_4^-(ac)$ es el agente oxidante.

20.2 BALANCEO DE ECUACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Cada vez que se balancea una ecuación química, es necesario seguir a la ley de la conservación de la masa: la cantidad de cada elemento debe ser la misma en ambos lados de la ecuación (los átomos no se crean ni se destruyen en ninguna reacción química). Al balancear una reacción de oxidación-reducción, existe un requerimiento adicional: es necesario balancear la pérdida y ganancia de electrones. En otras palabras, si una sustancia pierde cierto número de electrones durante una reacción, entonces otra sustancia debe ganar el mismo número de ellos (los electrones no se crean ni se destruyen en ninguna reacción química).

En muchas reacciones químicas sencillas, como la ecuación 20.2, el balanceo de la ecuación se realiza de manera "automática"; podemos balancear la ecuación sin considerar de manera explícita la transferencia de electrones. Sin embargo, muchas reacciones de oxidación-reducción son más complejas que la ecuación 20.2 y no se pueden balancear fácilmente sin considerar el número de electrones que se pierden o se ganan durante la reacción. En esta sección analizaremos el método de las medias-reacciones (o semirreacciones), que es un procedimiento sistemático para balancear las ecuaciones de oxidación-reducción.

Medias-reacciones

Aunque la oxidación y la reducción deben llevarse a cabo de manera simultánea, con frecuencia es conveniente considerarlas como procesos separados. Por ejemplo, la oxidación de Sn^{2+} mediante Fe^{3+}:

$$Sn^{2+}(ac) + 2\,Fe^{3+}(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac) + 2\,Fe^{2+}(ac)$$

se puede considerar como dos procesos: (1) la oxidación de Sn^{2+} (Ecuación 20.4) y (2) la reducción de Fe^{3+} (Ecuación 20.5):

Oxidación: $$Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac) + 2\,e^- \qquad [20.4]$$

Reducción: $$2\,Fe^{3+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) \qquad [20.5]$$

Observe que los electrones aparecen como productos en el proceso de oxidación, mientras que los electrones aparecen como reactivos en el proceso de reducción.

Las ecuaciones que muestran sólo reducción u oxidación, como las ecuaciones 20.4 y 20.5, se conocen como **medias-reacciones**. En la reacción de oxidación-reducción general, el número de electrones que se pierden en la media-reacción de oxidación debe ser igual al número de electrones que se ganan en la media-reacción de reducción. Cuando se cumple esta condición y cada media-reacción está balanceada, los electrones de ambos lados se cancelan cuando las dos medias-reacciones se juntan para obtener una ecuación general de oxidación-reducción balanceada.

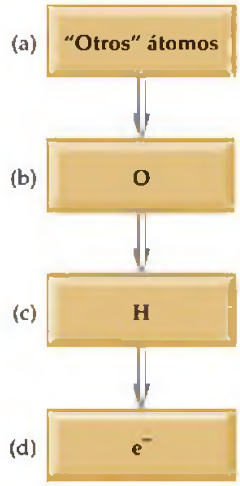
Balanceo de ecuaciones por el método de las medias-reacciones

El uso de las medias-reacciones proporciona un método general para balancear las ecuaciones de oxidación-reducción. Por lo general iniciamos con una "estructura" de la ecuación iónica que muestra sólo las sustancias que experimentan una oxidación

o una reducción. En tales casos, por lo general no es necesario asignar números de oxidación a menos que no estemos seguros de que la reacción realmente involucra una oxidación-reducción. Veremos que con frecuencia el H^+ (para disoluciones ácidas), el OH^- (para disoluciones básicas) y el H_2O intervienen como reactivos o productos en reacciones de oxidación-reducción. A menos que el H^+, el OH^- o el H_2O se oxiden o se reduzcan, no aparecen en la estructura de la ecuación. Sin embargo, su presencia se puede deducir durante el transcurso del balanceo de la ecuación.

Para balancear una reacción redox que se lleva a cabo en una disolución ácida acuosa, el procedimiento es el siguiente:

1. Divida la ecuación en dos medias-reacciones, una para la oxidación y otra para la reducción.
2. Balancee cada media-reacción.
   (a) Primero, balancee los elementos que no son H y O.
   (b) Después, balancee los átomos de O añadiendo H_2O conforme sea necesario.
   (c) Luego, balancee los átomos de H añadiendo H^+ conforme sea necesario.
   (d) Por último, balancee la carga añadiendo e^- conforme sea necesario.
   Esta secuencia específica es importante y se resume en el diagrama que aparece al margen. En este punto, puede comprobar si el número de electrones de cada media-reacción corresponde con los cambios del estado de oxidación.
3. Si es necesario, multiplique las medias-reacciones por enteros, de manera que el número de los electrones que se pierdan en una media-reacción sea igual al número de electrones que se ganen en la otra.
4. Sume las dos medias-reacciones y, si es posible, simplificar mediante la cancelación de las especies que aparecen en ambos lados de la ecuación combinada.
5. Compruebe que los átomos y las cargas estén balanceadas.



Como ejemplo, consideremos la reacción entre el ion permanganato (MnO_4^-) y el ion oxalato ($C_2O_4^{2-}$) en una disolución ácida acuosa. Cuando el MnO_4^- se agrega a una disolución acidificada de $C_2O_4^{2-}$, el color púrpura intenso del ion MnO_4^- se desvanece, como muestra la figura 20.2 ▼. Se forman burbujas de CO_2 y la disolución adquiere el color rosa pálido del Mn^{2+}. Por lo tanto podemos escribir una estructura de la ecuación de la siguiente forma

$$MnO_4^-(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + CO_2(ac) \qquad [20.6]$$

Los experimentos muestran que se consume H^+ y se produce H_2O en la reacción. Veremos que su participación en la reacción se deduce durante el balanceo de la ecuación.

Para completar y balancear la ecuación, primero escribimos las dos medias-reacciones (etapa 1). Una media-reacción debe tener Mn en ambos lados de la flecha y la otra debe tener C en ambos lados de la flecha:

$$MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac)$$
$$C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow CO_2(g)$$

(a) (b) (c)

◀ **Figura 20.2 Titulación de una disolución ácida de $Na_2C_2O_4$ con $KMnO_4(ac)$.** (a) A medida que se adiciona de la bureta hacia el matraz de reacción, el MnO_4^- de color púrpura intenso se reduce con rapidez al Mn^{2+} extremadamente rosa pálido por el $C_2O_4^{2-}$. (b) Una vez que se consume todo el $C_2O_4^{2-}$ en el matraz, cualquier MnO_4^- adicionado al matraz retiene su color púrpura y el punto final corresponde al color púrpura más tenue discernible en la disolución. (c) Después del punto final la disolución en el matraz adquiere un color púrpura intenso debido al exceso de MnO_4^-.

A continuación completamos y balanceamos cada media-reacción. Primero, balanceamos todos los átomos excepto H y O (etapa 2a). En la media-reacción del permanganato ya tenemos un átomo de manganeso en cada lado de la ecuación y no debemos hacer nada más. En la media-reacción del oxalato debemos adicionar un coeficiente 2 a la derecha para balancear los dos carbonos de la izquierda.

$$MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac)$$

$$C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$$

A continuación balanceamos el O (etapa 2b). La media-reacción del permanganato tiene cuatro oxígenos a la izquierda y ninguno a la derecha: por lo tanto, se necesitan cuatro moléculas de H_2O como producto para balancear los cuatro átomos de oxígeno del MnO_4^-:

$$MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

Los ocho átomos de hidrógeno ahora en los productos se deben balancear mediante la adición de 8 H^+ a los reactivos (etapa 2c):

$$8\,H^+(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

Ahora existen números iguales de cada tipo de átomo en los dos lados de la ecuación, pero todavía falta balancear las cargas. La carga total de los reactivos es $8(1+) + (1-) = 7+$, y la de los productos es $(2+) + 4(0) = 2+$. Para balancear la carga, debemos agregar cinco electrones del lado de los reactivos (etapa 3d).

$$5\,e^- + 8\,H^+(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

Podemos verificar nuestro resultado por medio de los estados de oxidación. En esta media-reacción, el Mn va de un estado de oxidación +7 en el MnO_4^- al estado de oxidación +2 en el Mn^{2+}. Por lo tanto cada átomo de Mn gana cinco electrones, de acuerdo con la media-reacción balanceada.

Ahora que la media-reacción del permanganato está balanceada, revisemos la media-reacción del oxalato. En la etapa 2a ya balanceamos los átomos de C y de O. Podemos balancear la carga (etapa 2d) mediante la adición de dos electrones a los productos.

$$C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,e^-$$

Podemos comprobar este resultado mediante los estados de oxidación. El carbono va de un estado de oxidación 3+ en el $C_2O_4^{2-}$ a un estado de oxidación +4 en el CO_2. Así, cada átomo de C pierde un electrón, y por lo tanto los dos átomos de C en el $C_2O_4^{2-}$ pierden dos electrones, de acuerdo con nuestra media-reacción balanceada.

Ahora es necesario multiplicar cada media-reacción por un entero apropiado, de manera que el número de electrones ganados en una media-reacción sea igual al número de electrones que se pierden en la otra (etapa 3). Debemos multiplicar la media-reacción del MnO_4^- por 2 y la media-reacción del $C_2O_4^{2-}$ por 5, de modo que aparezca el mismo número de electrones (10) en ambas ecuaciones:

$$10\,e^- + 16\,H^+(ac) + 2\,MnO_4^-(ac) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(ac) + 8\,H_2O(l)$$

$$5\,C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow 10\,CO_2(g) + 10\,e^-$$

$$\overline{16\,H^+(ac) + 2\,MnO_4^-(ac) + 5\,C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(ac) + 8\,H_2O(l) + 10\,CO_2(g)}$$

La ecuación balanceada es la suma de las medias-reacciones balanceadas (etapa 4). Observe que los electrones en los lados del reactivo y del producto en la ecuación se cancelan entre sí.

Podemos comprobar la ecuación balanceada contando los átomos y las cargas (etapa 5): existen 16 H, 2 Mn, 28 O, 10 C y la carga neta de 4+ en cada lado de la ecuación, lo que confirma que la ecuación está bien balanceada.

PIÉNSELO UN POCO

Si la ecuación de una reacción redox está balanceada, ¿aparecerán electrones libres en la ecuación, ya sea como reactivos o como productos?

EJERCICIO RESUELTO 20.2 | **Balanceo de una ecuación de oxidación-reducción en una disolución ácida**

Complete y balancee esta ecuación mediante el método de las medias-reacciones:

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + Cl_2(g) \quad \text{(disolución ácida)}$$

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos una ecuación (estructura) incompleta y no balanceada para una reacción de oxidación-reducción que ocurre en una disolución ácida y se nos pide completarla y balancearla.

Estrategia: Utilizamos el procedimiento de media-reacción que acabamos de aprender.

Resolución: Etapa 1: Dividimos la ecuación en dos medias-reacciones

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac)$$
$$Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g)$$

Etapa 2: Balanceamos cada media-reacción. En la primera media-reacción la presencia de un $Cr_2O_7^{2-}$ entre los reactivos requiere dos Cr^{3+} entre los productos. Los siete átomos de oxígeno del $Cr_2O_7^{2-}$ se balancean mediante la adición de siete moléculas de H_2O a los productos. Después se balancean los 14 átomos de hidrógeno de 7 H_2O mediante la adición de 14 H^+ a los reactivos:

$$14\,H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$$

Luego balanceamos la carga añadiendo electrones del lado izquierdo de la ecuación de tal manera que la carga total sea la misma en ambos lados:

$$6\,e^- + 14\,H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$$

Podemos verificar este resultado si revisamos los cambios en el estado de oxidación. Cada átomo de cromo va de +6 a +3, ganando tres electrones, y por lo tanto los dos átomos de Cr en el $Cr_2O_7^{2-}$ ganan seis electrones, de acuerdo con la media-reacción.

En la segunda media-reacción, se requieren dos Cl^- para balancear un Cl_2:

$$2\,Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g)$$

Agregamos dos electrones del lado derecho para lograr el balance de carga:

$$2\,Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

Este resultado concuerda con los cambios de los estados de oxidación. Cada átomo de cloro va de −1 a 0, perdiendo un electrón, y por lo tanto los dos átomos de cloro pierden dos electrones.

Etapa 3: Igualamos el número de electrones transferidos en las dos medias-reacciones. Para hacerlo, multiplicamos por 3 el Cl de la media-reacción, de manera que el número de electrones ganados en la media-reacción de Cr (6) sea igual al número perdido en la media-reacción de Cl, lo que permite a los electrones cancelarse cuando se suman las medias-reacciones:

$$6\,Cl^-(ac) \longrightarrow 3\,Cl_2(g) + 6\,e^-$$

Etapa 4: Las ecuaciones se suman para dar la ecuación balanceada:

$$14\,H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 6\,Cl^-(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l) + 3\,Cl_2(g)$$

Etapa 5: Tenemos el mismo número de átomos de cada tipo en los dos lados de la ecuación (14 H, 2 Cr, 7 O, 6 Cl). Además, la carga es la misma en los dos lados (6+). Entonces, la ecuación está balanceada.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Complete y balancee las siguientes ecuaciones mediante el método de medias-reacciones. Ambas reacciones ocurren en disolución ácida.

(a) $Cu(s) + NO_3^-(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + NO_2(g)$

(b) $Mn^{2+}(ac) + NaBiO_3(s) \longrightarrow Bi^{3+}(ac) + MnO_4^-(ac)$

Respuestas: **(a)** $Cu(s) + 4\,H^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,NO_2(g) + 2\,H_2O(l)$

(b) $2\,Mn^{2+}(ac) + 5\,NaBiO_3(s) + 14\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,MnO_4^-(ac) + 5\,Bi^{3+}(ac) + 5\,Na^+(ac) + 7\,H_2O(l)$.

Balanceo de ecuaciones para las reacciones que se llevan a cabo en una disolución básica

Si una reacción de oxidación-reducción se lleva a cabo en una disolución básica, la ecuación se debe completar con OH^- y H_2O en lugar de H^+ y H_2O. Una forma de balancear estas reacciones es balancear inicialmente las medias-reacciones como si se llevaran a cabo en disolución ácida. Luego, contar los H^+ de cada media-reacción y adicionar el mismo número de OH^- a *cada lado* de la media-reacción. De esta forma la reacción continúa balanceada en masa debido a que se adiciona lo mismo

en ambos lados. En esencia, lo que se hace es "neutralizar" los protones para formar agua ($H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$) del lado que contiene H^+, y el otro lado termina con el OH^-. Las moléculas de agua resultantes pueden cancelarse según corresponda. Este procedimiento se ilustra en el Ejercicio resuelto 20.3.

EJERCICIO RESUELTO 20.3 | Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción en una disolución básica

Complete y balancee la siguiente ecuación para una reacción de oxidación-reducción que se lleva a cabo en una disolución básica:

$$CN^-(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow CNO^-(ac) + MnO_2(s) \qquad \text{(disolución básica)}$$

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con una ecuación incompleta que corresponde a una reacción de oxidación-reducción básica y se nos pide balancearla.

Estrategia: Realizamos las primeras etapas como si se tratara de una reacción que se lleva a cabo en disolución ácida. Luego agregamos el número apropiado de iones de OH^- a cada lado de la ecuación, combinando H^+ con OH^- para formar H_2O. Completamos el proceso simplificando la ecuación.

Resolución: Etapa 1: Escribimos las medias-reacciones incompletas y no balanceadas:

$$CN^-(ac) \longrightarrow CNO^-(ac)$$
$$MnO_4^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s)$$

Etapa 2: Balanceamos cada media-reacción como si se llevara a cabo en una disolución ácida. Los iones H^+ están en rojo para mayor claridad:

$$CN^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow CNO^-(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^-$$
$$3\,e^- + 4\,H^+(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$$

Ahora necesitamos tomar en cuenta que la reacción se lleva a cabo en una disolución básica, adicionando OH^- a ambos lados de las medias-reacciones para neutralizar el H^+. Los iones OH^- aparecen en azul para mayor énfasis.

$$CN^-(ac) + H_2O(l) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow CNO^-(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- + 2\,OH^-(ac)$$
$$3\,e^- + 4\,H^+(ac) + MnO_4^-(ac) + 4\,OH^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l) + 4\,OH^-(ac)$$

Ahora "neutralizamos" H^+ y OH^- mediante la formación de H_2O, cuando se encuentran del mismo lado de ambas medias-reacciones:

$$CN^-(ac) + H_2O(l) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow CNO^-(ac) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^-$$
$$3\,e^- + 4\,H_2O(l) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + 2\,H_2O(l) + 4\,OH^-(ac)$$

Luego cancelamos las moléculas de agua que aparecen como reactivos y como productos:

$$CN^-(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow CNO^-(ac) + H_2O(l) + 2\,e^-$$
$$3\,e^- + 2\,H_2O(l) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^-(ac)$$

Las dos medias-reacciones ya están balanceadas. Puede contabilizar los átomos y la carga global.

Etapa 3: Ahora multiplicamos la media-reacción de cianuro por 3, lo cual dará 6 electrones del lado del producto; y multiplicamos la media-reacción de permanganato por 2, lo cual dará 6 electrones del lado del reactivo:

$$3\,CN^-(ac) + 6\,OH^-(ac) \longrightarrow 3\,CNO^-(ac) + 3\,H_2O(l) + 6\,e^-$$
$$6\,e^- + 4\,H_2O(l) + 2\,MnO_4^-(ac) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + 8\,OH^-(ac)$$

Etapa 4: Ahora podemos sumar las dos medias-reacciones y simplificar mediante la cancelación de las especies que aparecen como reactivos y como productos:

$$3\,CN^-(ac) + H_2O(l) + 2\,MnO_4^-(ac) \longrightarrow 3\,CNO^-(ac) + 2\,MnO_2(s) + 2\,OH^-(ac)$$

Etapa 5: Verificamos que los átomos y las cargas estén balanceados.

Hay 3 C, 3 N, 2 H, 9 O, 2 Mn y una carga 5− en ambos lados de la ecuación.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Complete y balancee las siguientes ecuaciones para las reacciones de oxidación-reducción que ocurren en una disolución básica:

(a) $NO_2^-(ac) + Al(s) \longrightarrow NH_3(ac) + Al(OH)_4^-(ac)$

(b) $Cr(OH)_3(s) + ClO^-(ac) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac) + Cl_2(g)$

***Respuestas*:** **(a)** $NO_2^-(ac) + 2\,Al(s) + 5\,H_2O(l) + OH^-(ac) \longrightarrow NH_3(ac) + 2\,Al(OH)_4^-(ac)$

(b) $2\,Cr(OH)_3(s) + 6\,ClO^-(ac) \longrightarrow 2\,CrO_4^{2-}(ac) + 3\,Cl_2(g) + 2\,OH^-(ac) + 2\,H_2O(l)$.

20.3 CELDAS VOLTAICAS

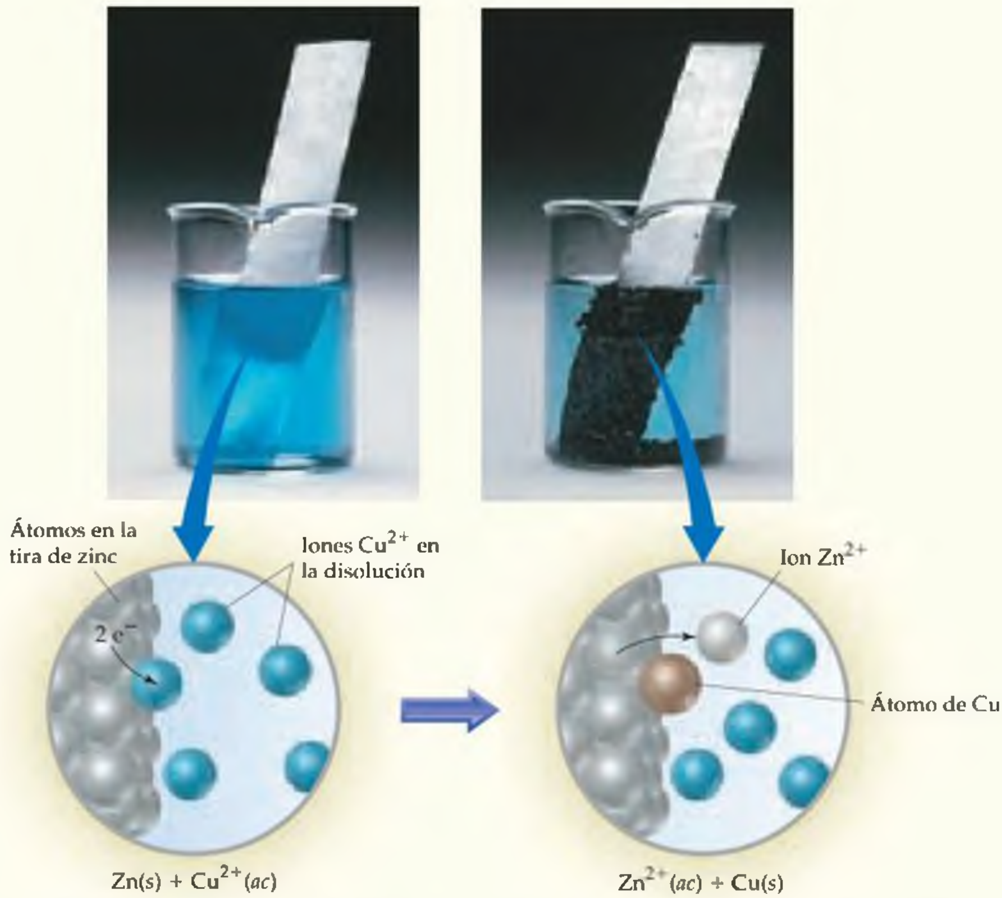
La energía liberada en una reacción de oxidación-reducción espontánea puede utilizarse para generar energía eléctrica. Esta tarea se lleva a cabo a través de una **celda voltaica** (o **galvánica**), un dispositivo en el cual la transferencia de electrones se lleva a cabo mediante una ruta externa, en lugar de hacerlo directamente entre los reactivos.

Tal reacción espontánea ocurre cuando se coloca una tira de zinc en contacto con una disolución que tiene Cu^{2+}. Al llevarse a cabo la reacción, el color azul de los iones $Cu^{2+}(ac)$ se desvanece y el cobre metálico se deposita en el zinc. Al mismo tiempo, el zinc comienza a disolverse. Estas transformaciones aparecen en la figura 20.3 ▼ y se resumen mediante la ecuación:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s) \quad [20.7]$$

REACCIÓN ESPONTÁNEA DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Un punto de vista a nivel atómico de la forma en que los electrones se transfieren en una reacción de oxidación-reducción espontánea.



Se coloca una tira de zinc en una disolución de sulfato de cobre (II). Un ion Cu^{2+} entra en contacto con la superficie de la tira de Zn y gana dos electrones de un átomo de Zn; el Cu^{2+} se reduce y el átomo de Zn se oxida.

A medida que la reacción avanza, el zinc se disuelve, el color azul debido al $Cu^{2+}(ac)$ se desvanece y el cobre metálico (el material oscuro en la tira de zinc y en el fondo del vaso de precipitado) se deposita.

Los electrones se transfieren del zinc al ion Cu^{2+} formando iones Zn^{2+} y Cu(s). El ion Zn^{2+} incoloro resultante entra en la disolución, y el átomo de Cu permanece depositado en la tira de zinc.

▲ **Figura 20.3 Reacción espontánea de oxidación-reducción.**

▲ **Figura 20.4 Una celda voltaica basada en la reacción de la ecuación 20.7.** El compartimiento de la izquierda contiene $CuSO_4$ 1 *M* y un electrodo de cobre. El de la derecha contiene $ZnSO_4$ 1 *M* y un electrodo de zinc. Las disoluciones están conectadas mediante un disco de vidrio poroso, el cual permite el contacto entre las dos disoluciones. Los electrodos de metal están conectados a través de un voltímetro, el cual registra el potencial de la celda, 1.10 V.

La figura 20.4 ◄ muestra una celda voltaica que utiliza la reacción de oxidación-reducción entre Zn y Cu^{2+} dada en la ecuación 20.7. Aunque el conjunto de material que aparece en la figura 20.4 es más complejo que el de la figura 20.3, la reacción es la misma en ambos casos. La diferencia importante es que el Zn metálico y el $Cu^{2+}(ac)$ no están en contacto directo en la celda voltaica. En su lugar, el Zn metálico está en contacto con el $Zn^{2+}(ac)$ en un compartimiento de la celda, y el metal Cu está en contacto con el $Cu^{2+}(ac)$ en otro compartimiento. Como consecuencia, la reducción del Cu^{2+} sólo puede ocurrir mediante un flujo de electrones a través de un circuito externo, es decir, el cable que conecta a las tiras de Zn y Cu. En otras palabras, al separar físicamente la media-celda de la reducción de una reacción de oxidación-reducción de la media-celda de oxidación, creamos un flujo de electrones a través de un circuito externo. El flujo de electrones puede utilizarse para llevar a cabo el trabajo eléctrico.

Los dos metales sólidos que están conectados mediante el circuito externo se llaman *electrodos*. Por definición, el electrodo en el que ocurre la oxidación se llama **ánodo**; el electrodo en el cual ocurre la reducción se llama **cátodo**.* Los electrodos pueden estar hechos de materiales que participan en la reacción, como en el presente ejemplo. En el transcurso de la reacción el electrodo de Zn desaparecerá de manera gradual y el electrodo de cobre ganará masa. De manera más común, los electrodos están hechos de un material conductor, como el platino o el grafito, que no pierden o ganan masa durante la reacción pero que funciona como una superficie a la cual se transfieren los electrones.

Cada uno de los compartimientos de una celda voltaica se conoce como *media-celda (o semi-celda)*. Una media-celda es el sitio de la media-reacción de oxidación y el otro es el sitio de la media-reacción de reducción. En el ejemplo presente el Zn se oxida y el Cu^{2+} se reduce:

Ánodo (media-reacción de oxidación) $$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$$

Cátodo (media-reacción de reducción) $$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Los electrones están disponibles una vez que el zinc metálico se oxida en el ánodo, luego fluyen a través del circuito externo al cátodo, en donde se consumen al reducirse el Cu^{2+} (*ac*). Como el Zn(*s*) se oxida en la celda, el electrodo de zinc pierde masa y la concentración de la disolución de Zn^{2+} aumenta mientras la celda se encuentra en funcionamiento. De manera similar, el electrodo de Cu gana masa y la disolución de Cu^{2+} se vuelve menos concentrada al reducirse el Cu^{2+} a Cu(*s*).

Para que una celda voltaica funcione, las disoluciones de las dos medias-celdas deben permanecer eléctricamente neutras. Al oxidarse el Zn en el compartimiento del ánodo, los iones Zn^{2+} entran a la disolución. De esta manera, debe haber algún medio para que los iones positivos migren hacia fuera del compartimiento del ánodo y los iones negativos migren hacia dentro del compartimiento para mantener la disolución eléctricamente neutra. De manera similar, la reducción de Cu^{2+} en el cátodo elimina la carga positiva de la disolución, dejando un exceso de carga negativa en esa media-celda. Entonces, los iones positivos deben migrar hacia dentro del compartimiento y los iones negativos deben migrar hacia fuera. De hecho, no ocurrirá flujo de electrones medible entre los electrodos a menos que se proporcione un medio para que los iones migren a través de la disolución desde uno de los compartimientos de los electrodos hacia el otro, y de esta manera completar el circuito.

▲ **Figura 20.5 Una celda voltaica que utiliza un puente salino para completar el circuito eléctrico.**

En la figura 20.4, un disco de vidrio poroso que separa a los dos compartimientos permite una migración de iones que mantiene la neutralidad eléctrica de las disoluciones. En la figura 20.5 ◄, un *puente salino* funciona para este propósito. Un puente salino consiste de un tubo en forma de U que contiene una disolución electrolítica, como $NaNO_3(ac)$, cuyos iones no reaccionan con otros iones en la celda o con los materiales de los electrodos. Con frecuencia el electrolito se incorpora a una pasta o gel de

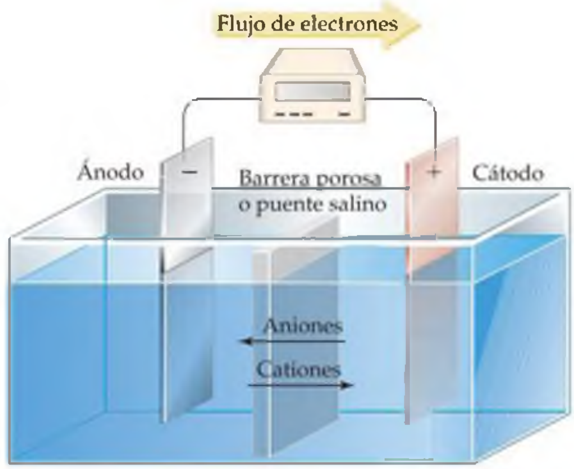
**Para ayudar a recordar estas definiciones, observe que* ánodo *y* oxidación *comienzan con una vocal, y que* cátodo *y* reducción *comienzan con una consonante.*

manera que la disolución electrolítica no se derrame cuando se invierte el tubo en forma de U. Al llevarse a cabo la oxidación y la reducción en los electrodos, los iones del puente salino migran para neutralizar la carga en los compartimientos de la celda. Cualquiera que sea el medio para permitir que los iones migren entre las medias celdas, *los aniones siempre migran a través del ánodo y los cationes a través del cátodo.*

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué los aniones en un puente salino migran hacia el ánodo?

La figura 20.6 ▶ resume las relaciones entre el ánodo, el cátodo, el proceso químico que ocurre en una celda voltaica, la dirección de la migración de los iones en la disolución y el movimiento de los electrones entre los electrodos y el circuito externo. En especial, observe que *en cualquier celda voltaica los electrones fluyen a través del circuito externo desde el ánodo hacia al cátodo.* Debido a que la carga negativa de los electrones fluye desde el ánodo hacia el cátodo, el ánodo en una celda voltaica se identifica con un signo negativo y el cátodo con un signo positivo; podemos visualizar a los electrones como si fueran atraídos hacia el cátodo positivo desde el ánodo negativo a través del circuito externo.



▲ **Figura 20.6 Resumen de la terminología utilizada para describir las celdas voltaicas.** La oxidación se efectúa en el ánodo; la reducción se efectúa en el cátodo. Los electrones fluyen de manera espontánea desde el ánodo negativo hacia el cátodo positivo. El movimiento de los iones en la disolución completa el circuito eléctrico. Los aniones se mueven hacia el ánodo, mientras que los cationes se mueven hacia el cátodo. Los compartimientos de la celda pueden separarse mediante una barrera de vidrio poroso (como en la figura 20.4) o mediante un puente salina (como en la figura 20.5).

EJERCICIO RESUELTO 20.4 | **Descripción de una celda voltaica**

La reacción de oxidación-reducción

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 3\,I_2(s) + 7\,H_2O(l)$$

es espontánea. Una disolución que contiene $K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4 se vierte en un vaso de precipitados, y una disolución de KI se vierte en otro. Se utiliza un puente salino para comunicar los vasos. En cada disolución se suspende un conductor metálico (como una lámina de platino), que no reacciona con ninguna de las disoluciones y los dos conductores se conectan mediante alambres a través de un voltímetro o de algún otro dispositivo para detectar una corriente eléctrica. La celda voltaica resultante genera una corriente eléctrica. Indique la reacción que se efectúa en el ánodo, la reacción en el cátodo, la dirección de la migración de los electrones, la dirección de la migración del ion y los signos de los electrodos.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la ecuación de la reacción espontánea que se lleva a cabo en una celda voltaica y una descripción de la forma en que se construye la celda. Se nos pide que escribamos las medias-reacciones que se efectúan en el ánodo y en el cátodo, así como las direcciones de los movimientos de los electrones y de los iones y los signos de los electrodos.

Estrategia: El primer paso es dividir la ecuación química en medias-reacciones, de manera que podamos identificar los procesos de oxidación y de reducción. Luego utilizamos las definiciones de ánodo y de cátodo y la demás terminología resumida en la figura 20.6.

Resolución: En una media-reacción, el $Cr_2O_7^{2-}(ac)$ se convierte en $Cr^{3+}(ac)$. Si iniciamos con estos iones y luego completamos el balanceo de la media-reacción, tenemos

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$$

En la otra media-reacción, el $I^-(ac)$ se convierte en $I_2(s)$:

$$6\,I^-(ac) \longrightarrow 3\,I_2(s) + 6\,e^-$$

Ahora podemos utilizar el resumen de la figura 20.6 para ayudarnos a describir la celda voltaica. La primera media-reacción corresponde al proceso de reducción (electrones del lado del reactivo de la ecuación). Por definición, el proceso de reducción se efectúa en el cátodo. La segunda media-reacción corresponde al proceso de oxidación (los electrones del lado del producto de la ecuación), la cual se efectúa en el ánodo.

Los iones I^- son la fuente de electrones y los iones $Cr_2O_7^{2-}$ aceptan electrones. Por lo tanto, los electrones fluyen a través de un circuito externo desde el electrodo inmerso en la disolución KI (el ánodo) hacia el electrodo inmerso en la disolución de $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4 (el cátodo). Los electrodos mismos no reaccionan de ninguna manera; simplemente proporcionan un medio para transferir electrones desde o hacia las disoluciones. Los cationes se mueven a través de las disoluciones hacia el cátodo y los aniones se mueven hacia el ánodo. El ánodo (desde el cual se mueven los electrones) es el electrodo negativo y el cátodo (hacia el cual se mueven los electrones) es el electrodo positivo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Las dos medias-reacciones en una celda voltaica son

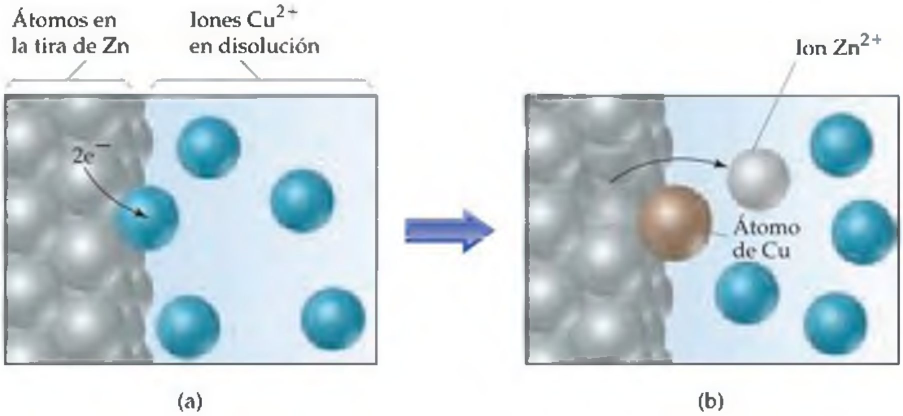
$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$$

$$ClO_3^-(ac) + 6\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + 3\,H_2O(l)$$

(a) Indique cuál reacción se efectúa en el ánodo y cuál en el cátodo. **(b)** ¿Cuál electrodo se consume en la reacción de la celda? **(c)** ¿Cuál electrodo es positivo?

Respuestas: **(a)** La primera reacción se efectúa en el ánodo y la segunda reacción se efectúa en el cátodo. **(b)** El ánodo (Zn) se consume en la reacción de la celda. **(c)** El cátodo es positivo.

▼ **Figura 20.7 Descripción en el nivel atómico de la reacción $Zn(s)$-$Cu^{2+}(ac)$.** Las moléculas de agua y los aniones de la disolución no se muestran. (a) Un ion Cu^{2+} entra en contacto con la superficie de la tira de Zn y gana dos electrones de un átomo de Zn; el ion Cu^{2+} se reduce y el átomo de Zn se oxida. (b) El ion Zn^{2+} resultante entra en la disolución y el átomo de Cu permanece depositado en la tira.



Punto de vista molecular de los procesos de electrodos

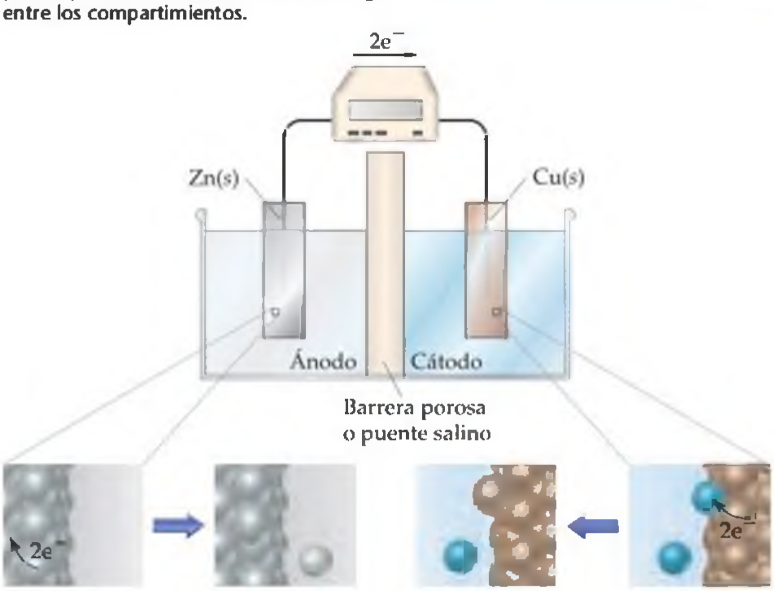
Para comprender mejor la relación entre las celdas voltaicas y las reacciones espontáneas de oxidación-reducción, veamos lo que sucede a nivel atómico o molecular. El proceso real involucrado en la transferencia de electrones es bastante complejo; sin embargo, podemos aprender mucho analizando estos procesos en una forma simplificada.

Considere la reacción espontánea entre el $Zn(s)$ y el $Cu^{2+}(ac)$, en la cual el $Zn(s)$ se oxida a $Zn^{2+}(ac)$ y el $Cu^{2+}(ac)$ se reduce a $Cu(s)$, como muestra la figura 20.3. La figura 20.7 ◀ muestra un diagrama esquemático de estos procesos en el nivel atómico. Podemos visualizar un ion Cu^{2+} que entra en contacto con la tira de metal Zn, como aparece en la figura 20.7(a). Dos electrones se transfieren de un átomo de Zn al ion Cu^{2+}, lo que produce un ion Zn^{2+} y un átomo de Cu. El ion Zn^{2+} migra de la disolución acuosa mientras que el átomo de Cu permanece depositado en la tira de metal. [Figura 20.7(b)]. A medida que la reacción avanza, se produce cada vez más $Cu(s)$ y desaparece el $Cu^{2+}(ac)$.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué le sucede a los átomos de Zn en la superficie al perder electrones?

▼ **Figura 20.8 Descripción en el nivel atómico de la celda voltaica de la figura 20.5.** En el ánodo un átomo de Zn pierde dos electrones y se convierte en un ion Zn^{2+}; el átomo de Zn se oxida. Los electrones viajan a través del circuito externo hacia el cátodo. En el cátodo un ion Cu^{2+} gana los dos electrones y forma un átomo de Cu; el ion Cu^{2+} se reduce. Los iones migran a través de la barrera porosa para mantener el balance de carga entre los compartimientos.

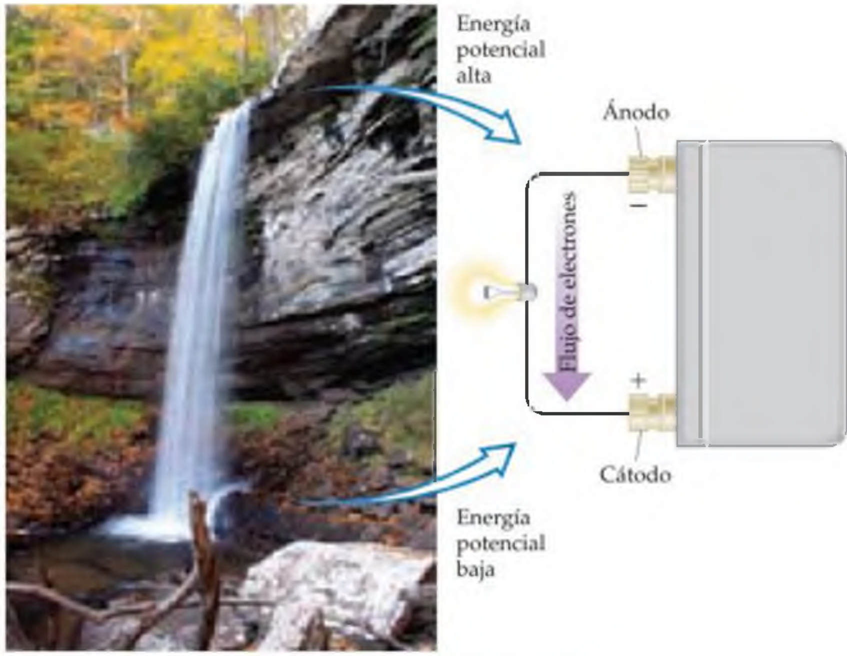


La celda voltaica de la figura 20.5 se basa también en la oxidación del $Zn(s)$ y la reducción de $Cu^{2+}(ac)$. Sin embargo, en este caso los electrones no se transfieren de manera directa de una especie reactiva a la otra. Como muestra la figura 20.8 ◀, un átomo de Zn en la superficie del ánodo “pierde” dos electrones y se convierte en un ion $Zn^{2+}(ac)$ en el compartimiento del ánodo. Es posible visualizar a los dos electrones viajando a través del alambre del ánodo hacia el cátodo. En la superficie del cátodo, un ion Cu^{2+} de la disolución gana los dos electrones para formar un átomo de Cu, el cual se deposita en el cátodo.

La reacción de oxidación-reducción entre el Zn y el Cu^{2+} es espontánea sin importar si reaccionan directamente o en compartimientos separados de una celda voltaica. En cada caso la reacción general es la misma, sólo la ruta mediante la cual los electrones se transfieren del átomo Zn al ion Cu^{2+} es diferente.

20.4 FEM DE CELDA BAJO CONDICIONES ESTÁNDAR

¿Por qué los electrones se transfieren de manera espontánea de un átomo de Zn a un ion Cu^{2+}, ya sea de manera directa como en la reacción de la figura 20.3 o a través de un circuito externo como en la celda voltaica de la figura 20.4? En un sentido simple, podemos comparar el flujo de electrones con el flujo de agua en una cascada (Figura 20.9 ▶). El agua fluye de manera espontánea sobre la cascada debido a la diferencia en la energía potencial entre la parte superior de la cascada y el flujo de abajo. ∞ (Sección 5.1) De manera similar, los electrones fluyen desde el ánodo de una celda voltaica hacia el cátodo debido a la diferencia en la energía potencial. La energía potencial de los electrones es mayor en el ánodo que en el cátodo y fluyen de manera espontánea a través del circuito externo desde el ánodo hasta el cátodo. Es decir, los electrones fluyen de manera espontánea hacia el electrodo con el potencial eléctrico más positivo.



▲ **Figura 20.9 Analogía del agua con el flujo de electrones.** El flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo de una celda voltaica se puede comparar con el flujo de agua sobre una cascada. El agua fluye a través de la cascada debido a que su energía potencial es menor en el fondo de la cascada que en la parte superior. De manera similar, si existe una conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo de una celda voltaica, los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo para disminuir su energía potencial.

La diferencia en la energía potencial por carga eléctrica (la *diferencia de potencial*) entre dos electrodos se mide en unidades de voltaje. Un volt (V) es la diferencia de potencial necesaria para impartir 1 joule (J) de energía a una carga de 1 coulomb (C).

$$1\ \text{V} = 1\ \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

Recuerde que un electrón tiene una carga de 1.60×10^{-19} C. ∞ (Sección 2.2)

La diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda voltaica proporciona la fuerza impulsora que empuja a los electrones a través del circuito externo. Por lo tanto, a esta diferencia de potencial se le llama **fuerza electromotriz** ("que provoca el movimiento de electrones"), o **fem**. A la fem de una celda, designada como E_{celda}, se le llama **potencial de celda**. Debido a que E_{celda} se mide en volts, con frecuencia se suele hacer referencia a ella como *voltaje de celda*. En el caso de cualquier reacción de celda que se lleva a cabo de manera espontánea, como la de una celda voltaica, el potencial de la celda será *positivo*.

La fem de una celda voltaica en particular depende de las reacciones específicas que ocurren en el cátodo y en el ánodo, las concentraciones de los reactivos y de los productos, y la temperatura, la cual se asumirá a 25 °C a menos que se indique lo contrario. En esta sección nos enfocaremos en las celdas que funcionan a 25 °C bajo *condiciones estándar*. Recuerde que en la sección 19.5 vimos que las condiciones estándar incluyen concentraciones 1 *M* para los reactivos y los productos en la disolución y 1 atm de presión para aquellos que son gases (Tabla 19.3). Bajo condiciones estándar a la fem se le llama **fem estándar**, o **potencial de celda estándar**, y se designa como E°_{celda}. Por ejemplo, en el caso de la celda voltaica Zn-Cu de la figura 20.5, el potencial de celda estándar a 25 °C es +1.10 V.

$$\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(ac, 1\,M) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac, 1\,M) + \text{Cu}(s) \qquad E^\circ_{celda} = +1.10\ \text{V}$$

Recuerde que el superíndice ° indica condiciones de estado estándar. ∞ (Sección 5.7)

PIÉNSELO UN POCO

Si el potencial de celda estándar es +0.85 V a 25 °C, ¿la reacción de oxidación-reducción de la celda es espontánea?

Potenciales de reducción estándar (media-celda)

La fem, o potencial de celda, de una celda voltaica, E°_{celda}, depende del cátodo y del ánodo en particular de las medias-celdas involucradas. En principio, es posible tabular los potenciales de celda estándar para todas las combinaciones posibles de cátodo/ánodo. Sin embargo, no es necesario llevar cabo esta ardua tarea. En vez de eso, podemos asignar un potencial estándar a cada media-celda individual y luego utilizar los potenciales de media-celda para determinar E°_{celda}.

El potencial de celda es la diferencia entre dos potenciales de electrodos, uno asociado con el cátodo y el otro asociado con el ánodo. Por convención, el potencial asociado con cada electrodo se elije para ser el potencial de reducción ocurra en ese electrodo. De esta manera, se tabulan los potenciales de electrodo estándar para las reacciones de reducción; éstos son **potenciales de reducción estándar** y se designan como E°_{rojo}. El potencial de celda, E°_{celda}, está dado por el potencial de reducción estándar de la reacción del cátodo, E°_{rojo} (cátodo), *menos* el potencial de reducción estándar de la reacción del ánodo, E°_{rojo} (ánodo):

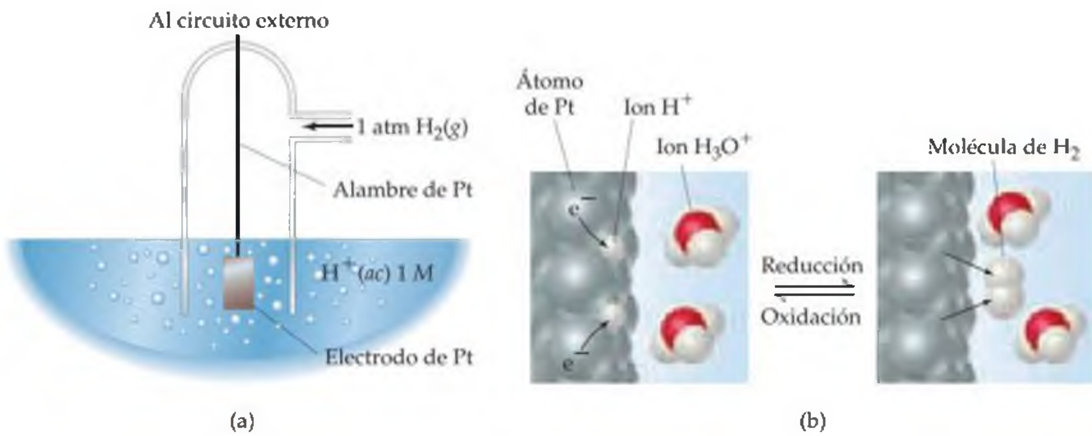
$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{rojo}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{rojo}\,(\text{ánodo}) \quad [20.8]$$

En todas las reacciones espontáneas en condiciones estándar, $E^\circ_{celda} > 0$.

Debido a que cada celda voltaica involucra dos medias celdas, no es posible medir directamente el potencial de reducción estándar de una media-reacción. Sin embargo, si asignamos un potencial de reducción estándar a cierta media-reacción de referencia, podemos entonces determinar los potenciales de reducción estándar de otras medias-reacciones con respecto a esa referencia. La media-reacción de referencia es la reducción de $H^+(ac)$ a $H_2(g)$ bajo condiciones estándares, a la cual se le asigna un potencial de reducción estándar de exactamente 0 V.

$$2\,H^+(ac, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\,\text{atm}) \qquad E^\circ_{rojo} = 0\,V \quad [20.9]$$

Un electrodo diseñado para producir esta media-reacción se llama **electrodo de hidrógeno estándar** (EHE), o electrodo de hidrógeno normal (EHN). Un EHE está compuesto por un alambre de platino conectado a una pieza de laminilla de platino cubierta de platino finamente dividido que sirve como una superficie inerte para la reacción. El electrodo se encierra dentro de un tubo de vidrio de tal modo que el hidrogeno gaseoso bajo condiciones estándares (1 atm) puede burbujear sobre el platino, y la disolución contiene $H^+(ac)$ bajo condiciones estándares (1 *M*). (Figura 20.10 ▼).



▲ **Figura 20.10 El electrodo de hidrógeno estándar (EHE) se utiliza como electrodo de referencia.** (a) Un EHE consta de un electrodo con un Pt finamente dividido en contacto con $H_2(g)$ a 1 atm de presión y una disolución ácida con $[H^+] = 1\,M$. (b) La descripción molecular de los procesos que se llevan a cabo en el EHE. Cuando el EHE es el cátodo de una celda, dos iones H^+ aceptan un electrón cada uno desde el electrodo Pt y se reducen a átomos de H. Los átomos de H se enlazan entre sí para forma H_2. Cuando el EHE es el ánodo de una celda, ocurre el proceso inverso: una molécula de H_2 en la superficie del electrodo pierde dos electrones y se oxida a H^+. Los iones H^+ en la disolución se hidratan.

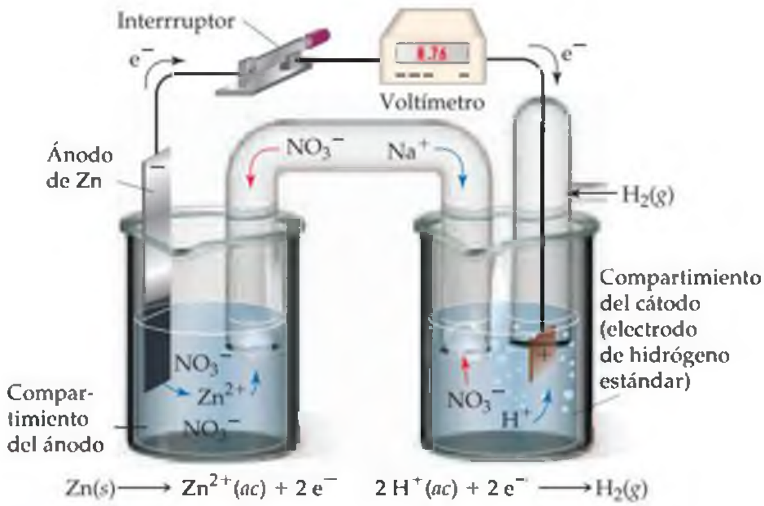
La figura 20.11 ▶ muestra una celda voltaica que utiliza un EHE y un electrodo estándar. La reacción espontánea es la que aparece en la figura 20.1, es decir, la oxidación del Zn y la reducción de H^+:

$$Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

Observe que el electrodo Zn^{2+}/Zn es el ánodo, el EHE es el cátodo y el voltaje de la celda es +0.76 V. Mediante el potencial de reducción estándar definido para H^+ ($E^\circ_{rojo} = 0$) y la ecuación 20.8, podemos determinar el potencial de reducción estándar para la media-reacción Zn^{2+}/Zn:

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{rojo}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{rojo}\,(\text{ánodo})$$
$$+0.76\text{ V} = 0\text{ V} - E^\circ_{rojo}\,(\text{ánodo})$$
$$E^\circ_{rojo}\,(\text{ánodo}) = -0.76\text{ V}$$

De esta manera, se puede asignar un potencial de reducción estándar de −0.76 V a la reducción del Zn^{2+} a Zn.



▲ **Figura 20.11 Una celda voltaica que utiliza un electrodo de hidrógeno estándar.**

$$Zn^{2+}(ac, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ_{rojo} = -0.76\text{ V}$$

La reacción se escribe como una reducción aun cuando se "lleva a cabo de manera inversa" como una oxidación en la celda de la figura 20.11. *Cada vez que se asigna un potencial eléctrico a una media-reacción, la reacción se escribe como una reducción.*

Los potenciales de reducción estándar para otras medias-reacciones se pueden establecer a partir de otros potenciales de celda en forma análoga a la utilizada para la media-reacción Zn^{2+}/Zn. La tabla 20.1 ▼ muestra algunos potenciales de reducción estándar; en el apéndice E aparece una lista más completa. Estos potenciales de reducción estándar, con frecuencia llamados *potenciales de media-celda*, se pueden combinar para calcular las fems de una gran variedad de celdas voltaicas.

TABLA 20.1 ■ Potenciales de reducción estándar en agua a 25 °C

Potencial (V)	Media-reacción de reducción
+2.87	$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(ac)$
+1.51	$MnO_4^-(ac) + 8\,H^+(ac) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$
+1.36	$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(ac)$
+1.33	$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$
+1.23	$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$
+1.06	$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(ac)$
+0.96	$NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$
+0.80	$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0.77	$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$
+0.68	$O_2(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$
+0.59	$MnO_4^-(ac) + 2\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^-(ac)$
+0.54	$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(ac)$
+0.40	$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(ac)$
+0.34	$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$
0 [definido]	$2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$
−0.28	$Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$
−0.44	$Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$
−0.76	$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$
−0.83	$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$
−1.66	$Al^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$
−2.71	$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$
−3.05	$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$

PIÉNSELO UN POCO

Para la media-reacción $Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$, ¿cuáles son las condiciones estándar para el reactivo y el producto?

Debido a que el potencial eléctrico mide la energía potencial por carga eléctrica, los potenciales de reducción estándar son propiedades intensivas. (Sección 1.3) En otras palabras, si se incrementa la cantidad de sustancia en una reacción de oxido-reducción, aumentarán tanto la energía como las cargas involucradas, pero la relación de la energía (joules) respecto a la carga eléctrica (coulombs) permanecerá constante (V = J/C). De esta manera, *cambiar el coeficiente estequiométrico en una media reacción no afecta el valor del potencial de reducción estándar*. Por ejemplo, E°_{rojo} para la reducción de 10 mol de Zn^{2+} es la misma que para la reducción de 1 mol de Zn^{2+}:

$$10\,Zn^{2+}(ac, 1\,M) + 20\,e^- \longrightarrow 10\,Zn(s) \qquad E^\circ_{rojo} = -0.76\text{ V}$$

EJERCICIO RESUELTO 20.5 | **Calculo de E°_{rojo} a partir de E°_{celda}**

Para la celda voltaica Zn-Cu^{2+} que aparece en la figura 20.5, tenemos

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac, 1\,M) \longrightarrow Zn^{2+}(ac, 1\,M) + Cu(s) \qquad E^\circ_{celda} = 1.10\text{ V}$$

Dado que el potencial de reducción estándar de Zn^{2+} a Zn(s) es −0.76 V, calcule el E°_{rojo} para la reducción de Cu^{2+} a Cu:

$$Cu^{2+}(ac, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos E°_{celda} y E°_{rojo} para el Zn^{2+} y se nos pide calcular E°_{rojo} para el Cu^{2+}.

Estrategia: En la celda voltaica, el Zn se oxida y por lo tanto es el ánodo. De esta manera, el valor E°_{rojo} dado para Zn^{2+} es E°_{rojo} (ánodo). Debido a que el Cu^{2+} se reduce, se encuentra en la media-celda del cátodo. Así, el potencial de reducción estándar desconocido para el Cu^{2+} es E°_{rojo} (cátodo). Si conocemos E°_{celda} y E°_{rojo} (ánodo), podemos utilizar la ecuación 20.8 para despejar E°_{rojo} (cátodo).

Resolución:

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{rojo}\text{ (cátodo)} - E^\circ_{rojo}\text{ (ánodo)}$$
$$1.10\text{ V} = E^\circ_{rojo}\text{ (cátodo)} - (-0.76\text{ V})$$
$$E^\circ_{rojo}\text{ (cátodo)} = 1.10\text{ V} - 0.76\text{ V} = 0.34\text{ V}$$

Comprobación: Este potencial de reducción estándar concuerda con el que aparece en la tabla 20.1.

Comentario: El potencial de reducción estándar para el Cu^{2+} se puede representar como $E^\circ_{Cu^{2+}} = 0.34$ V, y el de Zn^{2+} como $E^\circ_{Zn^{2+}} = -0.76$ V. El subíndice identifica el ion que se reduce en la media-reacción de reducción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una celda voltaica se basa en las medias-reacciones

$$In^+(ac) \longrightarrow In^{3+}(ac) + 2\,e^-$$
$$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(ac)$$

La fem estándar para esta celda es 1.46 V. Utilizando los datos de la tabla 20.1, calcule E°_{rojo} para la reducción de In^{3+} a In^+.
Respuesta: −0.40 V.

EJERCICIO RESUELTO 20.6 | **Calculo de E°_{celda} a partir de E°_{rojo}**

Mediante los potenciales de reducción estándar que aparecen en la tabla 20.1, calcule la fem estándar para la celda voltaica descrita en el Ejercicio resuelto 20.4, el cual se basa en la siguiente reacción

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 3\,I_2(s) + 7\,H_2O(l)$$

SOLUCIÓN

Análisis: Se tiene la ecuación para una reacción de oxidación-reducción y se pide utilizar los datos en la tabla 20.1 para calcular la fem estándar (potencial estándar) para la celda voltaica asociada.

Estrategia: El primer paso es identificar las medias-reacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo, lo que se hizo en el ejercicio 20.4. Luego es posible utilizar los datos de la tabla 20.1 y la ecuación 20.8 para calcular la fem estándar.

Resolución: Las medias-reacciones son

Cátodo: $Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$

Ánodo: $6\,I^-(ac) \longrightarrow 3\,I_2(s) + 6\,e^-$

De acuerdo con la tabla 20.1, el potencial de reducción estándar para la reducción de $Cr_2O_7^{2-}$ a Cr^{3+} es +1.33 V y el potencial de reducción estándar para la reducción de I_2 a I^- (la inversa de la media-reacción de oxidación) es +0.54 V. Entonces utilizamos estos valores en la ecuación 20.8.

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{rojo}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{rojo}\,(\text{ánodo}) = 1.33\ \text{V} - 0.54\ \text{V} = 0.79\ \text{V}$$

Aunque debemos multiplicar por 3 la media-reacción del yoduro en el ánodo para obtener una ecuación balanceada para la reacción, el valor de E°_{rojo} *no* se multiplica por 3. Como hemos notado, el potencial de reducción estándar es una propiedad intensiva, de modo que es independiente de los coeficientes estequiométricos específicos.

Comprobación: El potencial de celda, 0.79 V, es un número positivo. Como se mencionó antes, una celda voltaica debe tener una fem positiva con el objeto de funcionar.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

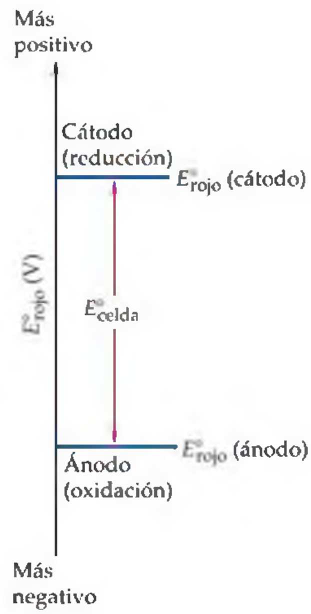
Mediante los datos de la tabla 20.1, calcule la fem estándar para una celda que utiliza la siguiente reacción de celda general:

$$2\,Al(s) + 3\,I_2(s) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 6\,I^-(ac)$$

Respuesta: 0.54 V − (−1.66 V) = 2.20 V.

Para cada media-celda en una celda voltaica, el potencial de reducción estándar proporciona una medida de la fuerza impulsora para que ocurra la reducción. *Mientras más positivo sea el valor de E°_{rojo}, más grande será la fuerza impulsora para la reducción bajo condiciones estándar.* En cualquier celda voltaica que funciona bajo condiciones estándares, la reacción en el cátodo tiene un valor de E°_{rojo} más positivo que el de la reacción en el ánodo.

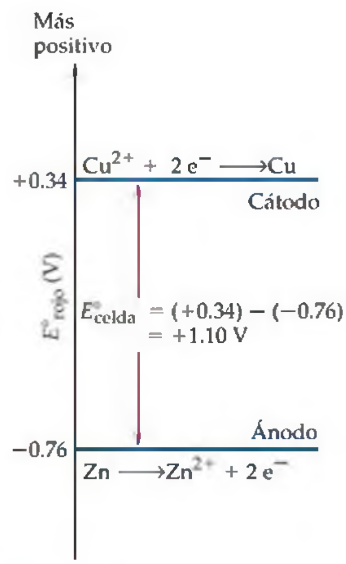
En la figura 20.12 ▸ aparece la representación gráfica de la ecuación 20.8, la cual indica que el potencial de celda estándar es la diferencia entre el potencial de reducción estándar del cátodo y el potencial de reducción estándar del ánodo. Los potenciales de reducción estándar del cátodo y del ánodo aparecen a escala. El valor más positivo de E°_{rojo} identifica el cátodo, y la diferencia entre los dos potenciales de reducción estándar es el potencial de celda estándar. La figura 20.13 ▸ muestra los valores específicos de E°_{rojo} para las dos medias-reacciones en la celda voltaica Zn-Cu que aparece en la figura 20.5.



▲ **Figura 20.12 Potencial de celda estándar de una celda voltaica.** El potencial de celda mide las diferencias en los potenciales de reducción estándar de las reacciones en el cátodo y el ánodo: $E^\circ_{celda} = E^\circ_{rojo}$ (cátodo) − E°_{rojo} (ánodo). En una celda voltaica la reacción del cátodo siempre es la que tiene el valor más positivo (o menos negativo) de E°_{rojo}.

PIÉNSELO UN POCO

¿Es verdadera o falsa la afirmación siguiente? Mientras más pequeña es la diferencia entre los potenciales de reducción estándar del cátodo y el ánodo, más pequeña será la fuerza impulsora de la reacción general de oxidación-reducción.



▲ **Figura 20.13 Potenciales de media-celda.** Los potenciales de media-celda para la celda voltaica de la figura 20.5, diagramados con el estilo de la figura 20.12.

EJERCICIO RESUELTO 20.7 | Determinación de la media-reacción en los electrodos y cálculo de la FEM de celda

Una celda voltaica se basa en las dos medias-reacciones estándar siguientes:

$$Cd^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cd(s)$$
$$Sn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$$

Con los datos del apéndice E, determine **(a)** las medias-reacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo, y **(b)** el potencial de celda estándar.

SOLUCIÓN

Análisis: Es necesario revisar E°_{rojo} para las dos medias-reacciones y utilizar estos valores para predecir el cátodo y el ánodo de la celda y para calcular su potencial de celda estándar, E°_{celda}.

Estrategia: El cátodo tendrá la reducción con el valor E°_{rojo} más positivo. El ánodo tendrá el valor E°_{rojo} menos positivo. Para escribir la media-reacción del ánodo, se invierte la media-reacción escrita para la reducción, de manera que la media-reacción quede escrita como una oxidación.

Resolución:

(a) De acuerdo con el apéndice E, $E^\circ_{rojo}(Cd^{2+}/Cd) = -0.403$ V y $E^\circ_{rojo}(Sn^{2+}/Sn) = -0.136$ V. El potencial de reducción estándar para el Sn^{2+} es más positivo (menos negativo) que para el Cd^{2+}; por lo tanto, la reducción de Sn^{2+} es la reacción que ocurre en el cátodo.

Cátodo: $$Sn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$$

Por lo tanto, la reacción del ánodo es la pérdida de electrones por el Cd.

Ánodo: $$Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(ac) + 2\,e^-$$

(b) El potencial de celda está dado por la ecuación 20.8.

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{rojo}\,(\text{cátodo}) - E^\circ_{rojo}\,(\text{ánodo}) = (-0.136\text{ V}) - (-0.403\text{ V}) = 0.267\text{ V}$$

Observe que no es importante que los valores de E°_{rojo} de ambas medias-reacciones sean negativos; los valores negativos simplemente indican la manera en que estas reducciones se comparan con la reacción de referencia, la reducción de $H^+(ac)$.

Comprobación: El potencial de celda es positivo, como debe ser en una celda voltaica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una celda voltaica se basa en una media-celda de Co^{2+}/Co y una media-celda de AgCl/Ag. **(a)** ¿Cuál es la media-reacción que ocurre en al ánodo? **(b)** ¿Cuál el potencial de celda estándar?
Respuestas: **(a)** $Co \longrightarrow Co^{2+} + 2\,e^-$; **(b)** +0.499 V.

Fuerzas de los agentes oxidantes y reductores

Hasta este punto hemos usado la tabulación de potenciales de reducción estándar para explicar las celdas voltaicas. Podemos utilizar también los valores E°_{rojo} para comprender la química de la reacción acuosa. Por ejemplo, recuerde la reacción entre $Zn(s)$ y $Cu^{2+}(ac)$ que aparece en la figura 20.3.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

El metal zinc se oxida y el $Cu^{2+}(ac)$ se reduce en esta reacción. Sin embargo, estas sustancias se encuentran en contacto directo, por lo que no producen trabajo eléctrico útil; en esencia el contacto directo hace "corto circuito" en la celda. No obstante, la fuerza impulsora de la reacción es la misma que la de una celda voltaica, como en la figura 20.5. Debido a que el valor de E°_{rojo} para la reducción de Cu^{2+} (0.34 V) es más positivo que el valor de E°_{rojo} para la reducción de Zn^{2+} (−0.76 V), la reducción de $Cu^{2+}(ac)$ por el $Zn(s)$ es un proceso espontáneo.

Podemos generalizar la relación entre el valor de E°_{rojo} y la espontaneidad de las reacciones de oxidación-reducción. *Mientras más positivo es el valor de* E°_{rojo} *para la media-reacción, más grande es la tendencia del reactivo de la media-reacción a reducirse y, por lo tanto, a oxidar otras especies*. Por ejemplo, en la tabla 20.1 F_2 es la especie más fácil de reducir, de modo que es el agente oxidante más fuerte de la lista.

$$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(ac) \qquad E^\circ_{rojo} = 2.87\text{ V}$$

Entre los agentes oxidantes utilizados con más frecuencia están los halógenos, el O_2 y los oxianiones como MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ y NO_3^-, cuyos átomos centrales tienen estados de oxidación altamente positivos. De acuerdo con la tabla 20.1, todas estas especies experimentan reducción con valores positivos grandes de E°_{rojo}.

El ion litio (Li^+) es la especie más difícil de reducir y por lo tanto el agente oxidante más deficiente:

$$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s) \qquad E^\circ_{rojo} = -3.05\text{ V}$$

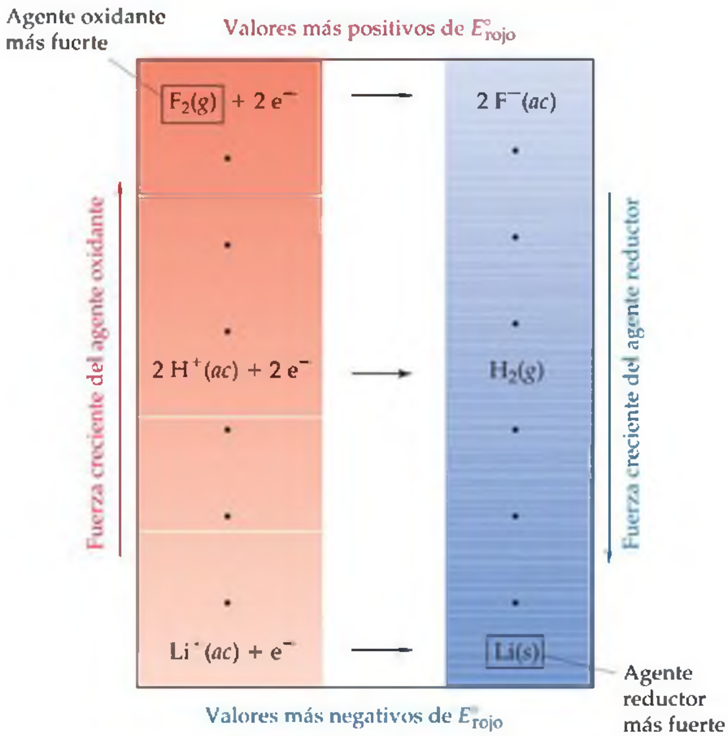
Debido a que el Li^+ es tan difícil de reducir, la reacción inversa, la oxidación de $Li(s)$ a $Li^+(ac)$, es una reacción altamente favorable. *La media-reacción con el potencial de reducción más pequeño es más fácil de invertir como una oxidación*. Así, el metal litio tiene una gran tendencia a transferir los electrones a otras especies. En agua, el Li es el agente reductor más fuerte entre las sustancias que aparecen en la tabla 20.1.

Debido a que la tabla 20.1 muestra medias-reacciones como reducciones, sólo las sustancias del lado del reactivo de las ecuaciones pueden actuar como agentes oxidantes; solamente aquellas del lado de los productos pueden actuar como agentes reductores.

Entre los agentes reductores que se utilizan con más frecuencia se encuentran el H_2 y los metales activos como los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos. Otros metales cuyos cationes tienen valores de E°_{rojo} negativos (por ejemplo, Zn y Fe) se utilizan también como agentes reductores. Las disoluciones de los agentes reductores son difíciles de almacenar por grandes periodos debido a la presencia ubicua de O_2, un buen agente oxidante. Por ejemplo, las disoluciones para revelado que se utilizan en las películas fotográficas son agentes reductores moderados; tienen sólo una vida de anaquel limitada ya que se oxidan con facilidad con el O_2 del aire.

La lista de valores de E°_{rojo} en la tabla 20.1 ordena la habilidad de las sustancias para actuar como agentes oxidantes o reductores y se resume en la figura 20.14 ▶. Las sustancias que se reducen con mayor facilidad (agentes oxidantes fuertes) son los reactivos en la parte superior izquierda de la tabla. Sus productos, en la parte superior derecha de la tabla, se oxidan con dificultad (agentes reductores débiles). Las sustancias en la parte inferior izquierda de la tabla se deducen con dificultad, pero sus productos se oxidan con facilidad. La relación inversa entre las fuerzas oxidantes y reductoras es parecida a la relación inversa entre las fuerzas de los ácidos conjugados y las bases. ∞ (Sección 16.2 y Figura 16.4)

Para ayudarlo a recordar las relaciones entre las fuerzas de los agentes oxidantes y reductores, recuerde la reacción tan exotérmica entre el metal sodio y el gas cloro para formar cloruro de sodio (Figura 8.2). En esta reacción el $Cl_2(g)$ se reduce (actúa como un agente oxidante fuerte) y el Na(*s*) se oxida (actúa como un agente reductor fuerte). Los productos de esta reacción (iones Na^+ y Cl^-) son agentes oxidantes y reductores muy débiles, respectivamente.



▲ **Figura 20.14 Fuerzas relativas de los agentes oxidantes.** Los potenciales de reducción estándar, E°_{rojo}, que aparecen en la tabla 20.1 están relacionados con la capacidad de las sustancias para actuar como agentes oxidantes o reductores. Las especies al lado izquierdo de las medias-reacciones pueden actuar como agentes oxidantes y aquellas del lado derecho pueden actuar como agentes reductores. Mientras E°_{rojo} se hace más positivo, las especies de la izquierda se hacen agentes oxidantes cada vez más fuertes. Mientras E°_{rojo} se hace más negativo, las especies a la derecha se hacen agentes reductores cada vez más fuertes.

EJERCICIO RESUELTO 20.8 | Determinación de las fuerzas relativas de los agentes oxidantes

Mediante la tabla 20.1, clasifique los siguientes iones en orden de fuerza creciente como agentes oxidantes: $NO_3^-(ac)$, $Ag^+(ac)$, $Cr_2O_7^{2-}(ac)$.

SOLUCIÓN

Análisis: Se tienen varios iones y se pide clasificar sus capacidades para actuar como agentes oxidantes.

Estrategia: Mientras más fácil se reduce un ion (más positivo es el valor de E°_{rojo}), más fuerte es como un agente oxidante.

Resolución: A partir de la tabla 20.1, se tiene que

$$NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{rojo} = +0.96\text{ V}$$

$$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E^\circ_{rojo} = +0.80\text{ V}$$

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{rojo} = +1.33\text{ V}$$

Debido a que el potencial de reducción estándar de $Cr_2O_7^{2-}$ es el más positivo, el $Cr_2O_7^{2-}$ es el agente oxidante más fuerte de los tres. El orden de clasificación es $Ag^+ < NO_3 < Cr_2O_7^{2-}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Mediante la tabla 20.1, clasifique las siguientes especies en orden del agente reductor más fuerte al más débil: $I^-(ac)$, Fe(*s*), Al(*s*).

Respuesta: Al(*s*) > Fe(*s*) > $I^-(ac)$.

20.5 ENERGÍA LIBRE Y REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Hemos observado que las celdas voltaicas utilizan reacciones de oxidación-reducción que se llevan a cabo de manera espontánea. Cualquier reacción que puede ocurrir en una celda voltaica para producir una fem positiva debe ser espontánea. Por consecuencia, es posible decidir si una reacción de oxidación reducción será espontánea con los potenciales de media-celda para calcular la fem asociada con ella.

La siguiente explicación tiene que ver con las reacciones de oxidación-reducción en general, no sólo con las reacciones en celdas voltaicas. Así, la ecuación 20.8 será más general al escribirse de la siguiente manera:

$$E° = E°_{rojo} \text{ (proceso de reducción)} - E°_{rojo} \text{ (proceso de oxidación)} \quad [20.10]$$

Al modificar la ecuación 20.8, se elimina el subíndice "celda" para indicar que la fem calculada no necesariamente hace referencia a una celda voltaica. De manera similar, se generalizaron los potenciales de reducción estándar del lado derecho de la ecuación mediante la referencia a los procesos de oxidación y de reducción, en lugar del cátodo y el ánodo. Ahora, es posible establecer una afirmación general respecto a la espontaneidad de una reacción y su fem asociada, *E: Un valor positivo de E indica un proceso espontáneo; un valor negativo de E indica un proceso no espontáneo*. Utilizaremos *E* para representar la fem bajo condiciones no estándar y *E*° para indicar la fem estándar.

EJERCICIO RESUELTO 20.9 | ¿Espontánea o no?

Utilizando los potenciales de reducción estándar de la tabla 20.1, determine si las siguientes reacciones son espontáneas bajo condiciones estándar.

(a) $Cu(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + H_2(g)$

(b) $Cl_2(g) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,Cl^-(ac) + I_2(s)$

SOLUCIÓN

Análisis: Se tienen dos ecuaciones y se debe determinar si son espontáneas o no.

Estrategia: Para determinar si una reacción de oxidación-reducción es espontánea bajo condiciones estándar, primero es necesario escribir sus medias-reacciones de reducción y oxidación. Podemos entonces utilizar los potenciales de reducción estándar y la ecuación 20.10 para calcular la fem estándar, *E*°, para la reacción. Si una reacción es espontánea, su fem estándar debe ser un número positivo.

Resolución:

(a) En esta reacción Cu se oxida a Cu^+ y H^+ se reduce a H_2. Las medias-reacciones correspondientes y los potenciales de reducción estándar asociados son

Reducción: $2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E°_{rojo} = 0\text{ V}$

Oxidación: $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E°_{rojo} = +0.34\text{ V}$

Observe que en la oxidación se utiliza el potencial de reducción estándar de la tabla 20.1 para la reducción de Cu^{2+} a Cu. Ahora calculamos *E*° mediante de ecuación 20.10:

$$E° = E°_{red} \text{ (procesos de reducción)} - E°_{red} \text{ (procesos de oxidación)}$$
$$= (0\text{ V}) - (0.34\text{ V}) = -0.34\text{ V}$$

Debido a que *E*° es negativo, la reacción no es espontánea en la dirección en la que está escrita. El cobre metálico no reacciona con los ácidos de esta manera. Sin embargo, la reacción inversa es espontánea y tendrá un *E*° de +0.34 V.

$$Cu^{2+}(ac) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2\,H^+(ac) \quad E° = +0.34\text{ V}$$

El Cu^{2+} se puede reducir por el H_2.

(b) Seguimos los procesos análogos de (a):

Reducción: $Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(ac) \qquad E°_{rojo} = +1.36\text{ V}$

Oxidación: $2\,I^-(ac) \longrightarrow I_2(s) + 2\,e^- \qquad E°_{rojo} = +0.54\text{ V}$

En este caso $E° = (1.36\text{ V}) - (0.54\text{ V}) = +0.82\text{ V}$

Debido a que el valor de *E*° es positivo, esta reacción es espontánea y se puede utilizar para construir una celda voltaica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Mediante los potenciales de reducción estándar que aparecen en el apéndice E, determine cuál de las siguientes reacciones son espontáneas bajo condiciones estándar:

(a) $I_2(s) + 5\,Cu^{2+}(ac) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,IO_3^-(ac) + 5\,Cu(s) + 12\,H^+(ac)$

(b) $Hg^{2+}(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow Hg(l) + I_2(s)$

(c) $H_2SO_3(ac) + 2\,Mn(s) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow S(s) + 2\,Mn^{2+}(ac) + 3\,H_2O(l)$

Respuesta: Las reacciones (b) y (c) son espontáneas.

Es posible utilizar los potenciales de reducción estándar para comprender la serie de actividad de los metales. (Sección 4.4) Recuerde que cualquier metal en la serie de actividad se oxidará mediante iones de cualquier metal debajo de él. Ahora, es posible reconocer el origen de esta regla basada en el potencial de reducción estándar. La serie de actividad, que aparece en la tabla 4.5, consta de reacciones de oxidación de los metales, ordenados a partir del agente reductor más fuerte en la parte superior hasta el agente reductor más débil en la parte inferior (de esta manera, el orden está "invertido" en relación con el de la tabla 20.1). Por ejemplo, el níquel se encuentra arriba de la plata en la serie de actividad. Por lo tanto es de esperar que el níquel desplace a la plata, de acuerdo con la reacción neta.

$$Ni(s) + 2\,Ag^{+}(ac) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

En esta reacción el Ni se oxida y el ion Ag^{+} se reduce. Por lo tanto, mediante los datos de la tabla 20.1, la fem estándar para la reacción es

$$\begin{aligned} E^{\circ} &= E^{\circ}_{rojo}\,(Ag^{+}/Ag) - E^{\circ}_{rojo}\,(Ni^{2+}/Ni) \\ &= (+0.80\text{ V}) - (-0.28\text{ V}) = +1.08\text{ V} \end{aligned}$$

El valor positivo de E° indica que el desplazamiento de la plata por el níquel es un proceso espontáneo. Recuerde que aunque multiplicamos la media-reacción de la plata por 2, el potencial de reducción no se multiplica.

PIÉNSELO UN POCO

Basado en la tabla 4.5, ¿cuál es el agente reductor más fuerte, Hg(*l*) o Pb(*s*)?

FEM y ΔG

El cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG, es la medida de la espontaneidad de un proceso que ocurre a temperatura y presión constantes. (Sección 19.5) La fem, E, de una reacción de oxidación-reducción indica si la reacción es espontánea o no. La relación entre la fem y el cambio de energía libre es

$$\Delta G = -nFE \qquad [20.11]$$

En esta ecuación n es un número positivo sin unidades que representa el número de electrones que se transfieren en la reacción. A la constante F se le llama *constante de Faraday*, nombrada así en honor a Michael Faraday (Figura 20.15 ▸). La constante de Faraday es la cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones. A esta cantidad de carga se le llama un **faraday** (F).

▲ **Figura 20.15 Michael Faraday.** Faraday (1791-1867) nació en Inglaterra, hijo de un herrero humilde. A la edad de 14 fue aprendiz de un encuadernador lo que le dio tiempo para leer y tomar lecciones. En 1812 comenzó a trabajar como asistente en el laboratorio de Humphry Davy en el Royal Institution. Fue sucesor de Davy como el científico más famoso e influyente de Inglaterra y realizó una cantidad impresionante de descubrimientos importantes, entre ellos el establecimiento de las relaciones cuantitativas entre la corriente eléctrica y el grado de avance una reacción química en las celdas electroquímicas.

$$1\ F = 96{,}485\ \text{C/mol} = 96{,}485\ \text{J/V-mol}$$

Las unidades de ΔG calculadas con la ecuación 20.11 son J/mol; como en la ecuación 19.16, se utiliza "por mol" para designar "por mol de reacción tal como está escrita". (Sección 19.7)

Tanto n como F son números positivos. Así, un valor positivo de E en la ecuación 20.11 origina un valor negativo de ΔG. Recuerde: *un valor positivo de E y un valor negativo de ΔG indican ambos que una reacción es espontánea.* Cuando los reactivos y los productos están todos en sus estados estándar, la ecuación 20.11 se puede modificar para relacionar ΔG° y E°.

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \qquad [20.12]$$

La ecuación 20.12 es muy importante. Relaciona la fem estándar, E°, de una reacción electroquímica con el cambio estándar de energía libre, ΔG°, para la reacción. Debido a que el ΔG° está relacionado con la constante de equilibrio, K, para una reacción con la expresión $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$, (Sección 19.7) podemos relacionar la fem estándar con la constante de equilibrio para la reacción.

EJERCICIO RESUELTO 20.10 | **Determinación de $\Delta G°$ y K**

(a) Utilice los potenciales de reducción estándar que aparecen en la tabla 20.1 para calcular el cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$, y la constante de equilibrio, K, a 298 K para la reacción

$$4\,Ag(s) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Ag^+(ac) + 2\,H_2O(l)$$

(b) Suponga que la reacción en el inciso (a) se escribe como

$$2\,Ag(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Ag^+(ac) + H_2O(l)$$

¿Cuáles son los valores de $E°$, $\Delta G°$ y K cuando la reacción se escribe de esta manera?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar $\Delta G°$ y K para una reacción de oxidación-reducción, con los potenciales de reducción estándar.

Estrategia: Con los datos de la tabla 20.1 y la ecuación 20.10 para determinar $E°$ para la reacción y luego utilizar $E°$ en la ecuación 20.12 para calcular $\Delta G°$. Luego se utilizará la ecuación 19.17, $\Delta G° = -RT$ en K, para calcular K.

Resolución:

(a) Primero se calcula $E°$ mediante la división de la ecuación en dos medias-reacciones, como se hizo en el Ejercicio resuelto 20.9, y luego se obtienen los valores $E°_{red}$ de la tabla 20.1 (o apéndice E):

Reducción: $O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$ $\quad E°_{rojo} = +1.23\ V$

Oxidación: $4\,Ag(s) \longrightarrow 4\,Ag^+(ac) + 4\,e^-$ $\quad E°_{rojo} = +0.80\ V$

Aun cuando la segunda media-reacción tiene 4 Ag, utilizamos el valor de $E°_{rojo}$ directamente de la tabla 20.1 debido a que la fem es una propiedad intensiva.

Mediante la ecuación: 20.10, tenemos

$$E° = (1.23\ V) - (0.80\ V) = 0.43\ V$$

Las medias-reacciones muestran la manera en que se transfieren los cuatro electrones. Así, para esta reacción $n = 4$. Ahora, se utiliza la ecuación 20.12 para calcular $\Delta G°$:

$$\Delta G° = -nFE°$$
$$= -(4)(96{,}485\ J/V\text{-}mol)(+0.43)\ V$$
$$= -1.7 \times 10^5\ J/mol = -170\ kJ/mol$$

El valor positivo de $E°$ da un valor negativo de $\Delta G°$.

Ahora es necesario calcular la constante de equilibrio, K, con el uso de $\Delta G° = -RT \ln K$. Debido a que $\Delta G°$ es un número negativo grande, lo que significa que la reacción es muy favorable termodinámicamente, se espera que K sea muy grande.

$$\Delta G° = -RT \ln K$$
$$-1.7 \times 10^5\ J/mol = -(8.314\ J/K\ mol)\ (298\ K) \ln K$$
$$\ln K = \frac{-1.7 \times 10^5\ J/mol}{-(8.314\ J/K\ mol)(298\ K)}$$
$$\ln K = 69$$
$$K = 9 \times 10^{29}$$

En realidad K es muy grande! Esto significa que se espera que el metal plata se oxide en ambientes acuosos ácidos, en el aire, a Ag^+.

Observe que el voltaje calculado para la reacción era de 0.43 V, el cual es fácil de medir. Por otro lado, la medición directa de tal constante de equilibrio tan grande mediante la medición de las concentraciones de los reactivos y de los productos en equilibrio sería muy difícil.

(b) La ecuación general es la misma que la del inciso (a), multiplicada por $\frac{1}{2}$. Las medias-reacciones son

Reducción: $\frac{1}{2}O_2(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O(l)$

Oxidación: $Ag(s) \longrightarrow 2\,Ag^+(ac) + 2\,e^-$ $\quad E°_{rojo} = +0.80\ V$

Los valores de $E°_{rojo}$ son los mismos que aparecen en el inciso (a); no se cambian mediante la multiplicación de las medias-reacciones por $\frac{1}{2}$. Así, $E°$ tiene el mismo valor del inciso (a):

$$E° = +0.43\ V$$

Sin embargo, observe que el valor de n cambió a $n = 2$, lo cual es $\frac{1}{2}$ del valor en el inciso (a). Así, $\Delta G°$ es la mitad del correspondiente al inciso (a).

$$\Delta G° = -(2)(96{,}485\ J/V\text{-}mol)(+0.43\ V) = -83\ k\ J/mol$$

Ahora es posible calcular K como antes:

$$-8.3 \times 10^4\ J/mol = -(8.314\ J/K\ mol)(298\ K) \ln K$$
$$K = 4 \times 10^{14}$$

Comentario: $E°$ es una cantidad *intensiva*, de manera que multiplicar una ecuación química por cierto factor no afectará el valor de $E°$. Sin embargo, multiplicar una ecuación modificará el valor de n y de esta manera el valor de $\Delta G°$. El cambio en la energía libre, en unidades de J/mol de una reacción tal como está escrita, es una cantidad *extensiva*. La constante de equilibrio es también una cantidad extensiva.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Para la reacción

$$3\,Ni^{2+}(ac) + 2\,Cr(OH)_3(s) + 10\,OH^-(ac) \longrightarrow 3\,Ni(s) + 2\,CrO_4^{\ 2-}(ac) + 8\,H_2O(l)$$

(a) ¿Cuál es el valor de n? **(b)** Utilice los datos en el apéndice E para calcular $\Delta G°$. **(c)** Calcule K a $T = 298$ K.

Respuestas: **(a)** 6, **(b)** +87 kJ/mol, **(c)** $K = 6 \times 10^{-16}$.

20.6 FEM DE CELDA BAJO CONDICIONES NO ESTÁNDAR

Ya vimos como calcular la fem de una celda cuando los reactivos y los productos se encuentran bajo condiciones estándar. Sin embargo, al descargarse una celda voltaica se consumen los reactivos de la reacción y los productos se generan, de manera que las concentraciones de estas sustancias cambian. La fem disminuye de manera progresiva hasta que $E = 0$, el punto en que decimos que la celda "muere". En ese punto las concentraciones de los reactivos y de los productos dejan de cambiar; se encuentran en equilibrio. En esta sección estudiaremos la manera en que la fem de celda depende de las concentraciones de los reactivos y de los productos de la reacción de la celda. La fem generada bajo condiciones no estándar se puede calcular mediante una ecuación derivada primero por Walther Nernst (1864-1941), un químico alemán que estableció muchos de los fundamentos teóricos de la electroquímica.

La ecuación de Nernst

La dependencia de la fem de celda en las concentraciones se puede obtener a partir de la dependencia del cambio de energía libre en la concentración. ∞ (Sección 19.7) Recuerde que el cambio de energía libre, ΔG, está relacionado con el cambio de energía libre estándar, $\Delta G°$:

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \qquad [20.13]$$

La cantidad Q es el cociente de reacción, que tiene la forma de la expresión de la constante de equilibrio excepto que las concentraciones son aquellas que existen en la mezcla de la reacción en un momento determinado. ∞ (Sección 15.6)

Al sustituir $\Delta G = -nFE$ (Ecuación 20.11) en la ecuación 20.13 genera

$$-nFE = -nFE° + RT \ln Q$$

Despejando E de esta ecuación da la **ecuación de Nernst**:

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad [20.14]$$

Esta ecuación se expresa comúnmente en términos de logaritmos comunes (en base 10), los cuales se relacionan con el logaritmo natural mediante un factor de 2.303:

$$E = E° - \frac{2.303\ RT}{nF} \log Q \qquad [20.15]$$

A $T = 298$ K la cantidad 2.303 RT/F es igual a 0.0592, con unidades de volts (V), de manera que la ecuación se simplifica a

$$E = E° - \frac{0.0592\ \text{V}}{n} \log Q \qquad (T = 298\ \text{K}) \qquad [20.16]$$

Es posible utilizar esta ecuación para encontrar la fem que produce una celda bajo condiciones no estándar o determinar la concentración de un reactivo o de un producto mediante la medición de la fem de la celda.

Para mostrar cómo es posible utilizar la ecuación 20.16, considere la siguiente reacción, la cual se explicó antes:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

En este caso $n = 2$ (se transfieren dos electrones de Zn a Cu^{2+}), y la fem estándar es +1.10 V. Así, a 298 K la ecuación de Nernst genera

$$E = 1.10\ \text{V} - \frac{0.0592\ \text{V}}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \qquad [20.17]$$

Recuerde que los sólidos puros se excluyen de la expresión para Q. ∞ (Sección 15.6) De acuerdo con la ecuación 20.17, la fem aumenta mientras $[Cu^{2+}]$ aumenta y mientras $[Zn^{2+}]$ disminuye. Por ejemplo, cuando $[Cu^{2+}]$ es 5.0 M y $[Zn^{2+}]$ es 0.050 M, tenemos

$$E = 1.10\ \text{V} - \frac{0.0592\ \text{V}}{2} \log \left(\frac{0.050}{5.0}\right)$$
$$= 1.10\ \text{V} - \frac{0.0592\ \text{V}}{2} (-2.00) = 1.16\ \text{V}$$

De esta manera, aumentando la concentración de un reactivo (Cu^{2+}) y disminuyendo la concentración del producto (Zn^{2+}) relativa a las condiciones estándar aumentan la fem de la celda ($E = +1.16$ V) relativa a las condiciones estándar ($E° = +1.10$ V).

La ecuación de Nernst ayuda a comprender por qué la fem de una celda voltaica cae al descargarse la celda. Al convertir los reactivos en productos, el valor de Q aumenta, de modo que el valor de E disminuye, y en algún punto llega a $E = 0$. Debido a que $\Delta G = -nFE$ (Ecuación 20.11), se deduce que $\Delta G = 0$ cuando $E = 0$. Recuerde que un sistema está en equilibrio cuando $\Delta G = 0$. ∞∞ (Sección 19.7) Así, cuando $E = 0$, la reacción de la celda alcanza el equilibrio y no ocurre reacción neta alguna.

Por lo general, aumentar la concentración de los reactivos o disminuir la concentración de los productos aumenta la fuerza impulsora de la reacción, lo que resulta en una fem más grande. Por el contrario, disminuir la concentración de los reactivos o aumentar la concentración de los productos ocasiona la disminución de la fem.

EJERCICIO RESUELTO 20.11 | FEM de celda voltaica bajo condiciones no estándar

Calcular la fem a 298 K generada por la celda descrita en el Ejercicio resuelto 20.4 cuando $[Cr_2O_7^{2-}] = 2.0\,M$, $[H^+] = 1.0\,M$, $[I^-] = 1.0\,M$ y $[Cr^{3+}] = 1.0 \times 10^{-5}\,M$.

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 3\,I_2(s) + 7\,H_2O(l)$$

SOLUCIÓN

Análisis: Se tiene una ecuación química para una celda voltaica y las concentraciones de los reactivos y los productos bajo las cuales funciona. Se pide calcular la fem de la celda bajo condiciones no estándar.

Estrategia: Para calcular la fem de una celda bajo condiciones no estándar se utiliza la ecuación de Nernst en la forma de la ecuación 20.16.

Resolución: Primero se calcula $E°$ para la celda a partir de los potenciales de reducción estándar (Tabla 20.1 o apéndice E). La fem estándar para esta reacción se calculó en el Ejercicio resuelto 20.6: $E° = 0.79$ V. Como verá si revisa de nuevo el ejercicio, la ecuación balanceada muestra seis electrones que se transfieren a partir del agente reductor hacia el agente oxidante, de modo que $n = 6$. El cociente de la reacción, Q, es

$$Q = \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}[I^-]^6} = \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{(2.0)(1.0)^{14}(1.0)^6} = 5.0 \times 10^{-11}$$

Con la ecuación 20.16 se tiene

$$E = 0.79\text{ V} - \frac{0.0592\text{ V}}{6}\log(5.0 \times 10^{-11})$$

$$= 0.79\text{ V} - \frac{0.0592\text{ V}}{6}(-10.30)$$

$$= 0.79\text{ V} + 0.10\text{ V} = 0.89\text{ V}$$

Comprobación: Este resultado es cualitativamente lo que se espera: debido a que la concentración de $Cr_2O_7^{2-}$ (un reactivo) es mayor que 1 M y la concentración de Cr^{3+} (un producto) es menor que 1 M, la fem es mayor que $E°$. Q es aproximadamente 10^{-10}, de manera que log Q es aproximadamente -10. Así, la corrección a $E°$ es aproximadamente $0.06 \times (10)/6$, la cual es 0.1, de acuerdo con el cálculo más detallado.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule la fem generada por la celda descrita en el Ejercicio de práctica que acompaña al Ejercicio resuelto 20.6 cuando $[Al^{3+}] = 4.0 \times 10^{-3}\,M$ y $[I^-] = 0.010\,M$.
Respuesta: $E = +2.36$ V.

EJERCICIO RESUELTO 20.12 | Cálculo de concentraciones en una celda voltaica

Si el voltaje de una celda Zn-H^+ (como la de la figura 20.11) es 0.45 V a 25 °C cuando $[Zn^{2+}] = 1.0\,M$ y $P_{H_2} = 1.0$ atm, ¿cuál es la concentración de H^+?

SOLUCIÓN

Análisis: Se tiene la descripción de una celda voltaica, su fem, y las concentraciones de todos los reactivos y los productos excepto H^+, el cual debe ser calculado.

Estrategia: Primero, escribimos la ecuación para la reacción de la celda y se utilizan los potenciales de reducción estándar de la tabla 20.1 para calcular $E°$ de la reacción. Después de determinar el valor de n de la ecuación de la reacción, se despeja Q de la ecuación de Nernst . Por último, se utiliza la ecuación para la reacción de la celda con el fin de escribir una expresión para Q que contiene $[H^+]$ para determinar $[H^+]$.

Resolución: La reacción de la celda es

$$Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

La fem estándar es

$$E° = E°_{rojo}\,(\text{reducción}) - E°_{rojo}\,(\text{oxidación})$$
$$= 0\text{ V} - (-0.76\text{ V}) = +0.76\text{ V}$$

Debido a que cada átomo de Zn pierde dos electrones,

$$n = 2$$

Mediante la ecuación 20.16, es posible despejar Q:

$$0.45\text{ V} = 0.76\text{ V} - \frac{0.0592\text{ V}}{2}\log Q$$
$$\log Q = (0.76\text{ V} - 0.45\text{ V})\left(\frac{2}{0.0592\text{ V}}\right) = 10.5$$
$$Q = 10^{10.5} = 3 \times 10^{10}$$

Q tiene la forma de la constante de equilibrio para la reacción

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2} = \frac{(1.0)(1.0)}{[H^+]^2} = 3 \times 10^{10}$$

Al resolver $[H^+]$, tenemos

$$[H^+]^2 = \frac{1.0}{3 \times 10^{10}} = 3 \times 10^{-11}$$
$$[H^+] = \sqrt{3 \times 10^{-11}} = 6 \times 10^{-6}\,M$$

Comentario: Es posible utilizar una celda voltaica cuya reacción de celda involucre H^+ para medir $[H^+]$ o pH. Un medidor de pH es una celda voltaica especialmente diseñada con un voltímetro calibrado para leer directamente el pH. (Sección 16.4)

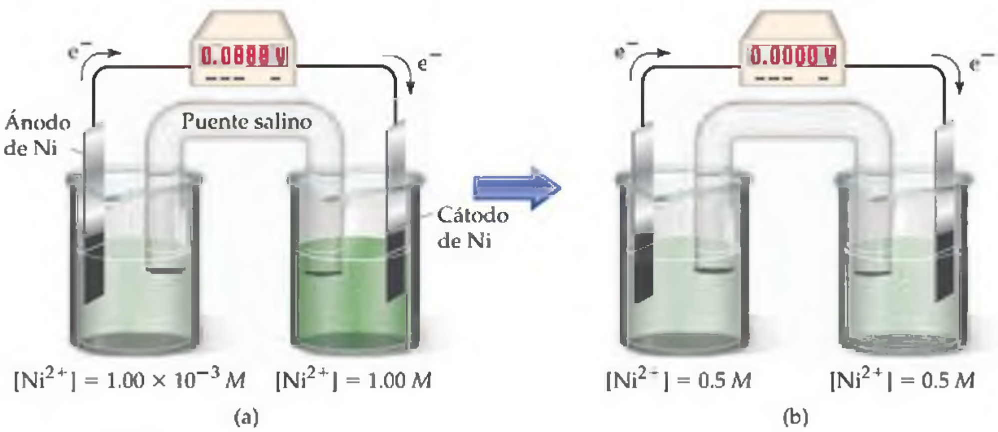
EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es el pH de la disolución en el compartimiento del cátodo de la celda que aparece en la figura 20.11 cuando $P_{H_2} = 1.0$ atm, en el compartimiento del ánodo $[Zn^{2+}]$ está a 0.10 M, y la fem de la celda es 0.542 V?
Respuesta: pH = 4.23 (con los datos del apéndice E para obtener $E°$ con tres cifras significativas).

Celdas de concentración

En cada una de las celdas voltaicas que hemos estudiado hasta aquí, la especie reactiva en el ánodo ha sido diferente a la del cátodo. Sin embargo, la fem de la celda depende de la concentración, de manera que se puede construir una celda teniendo la *misma* especie tanto en el compartimiento del ánodo como en el del cátodo siempre y cuando las concentraciones sean diferentes. Una celda basada sólo en la fem generada debido a la diferencia en la concentración se llama **celda de concentración**.

En la figura 20.16(a) ▼ aparece un diagrama de una celda de concentración. Un compartimiento consiste en una tira de níquel metálico inmersa en una disolución de $Ni^{2+}(ac)$ 1.00 M. El otro compartimiento contiene también un electrodo de $Ni(s)$, pero está sumergido en una disolución de $Ni^{2+}(ac)$ 1.00×10^{-3} M. Los dos



▲ **Figura 20.16 Celda de concentración basada en la reacción de celda Ni^{2+}-Ni.** En (a) las concentraciones de $Ni^{2+}(ac)$ en los dos compartimientos son diferentes y la celda genera una corriente eléctrica. La celda funciona hasta que las concentraciones de $Ni^{2+}(ac)$ en los dos compartimientos se vuelven iguales, (b) en cuyo punto la celda alcanza el equilibrio y se "muere".

compartimientos están conectados mediante un puente salino y mediante un alambre externo que pasa por un voltímetro. Las reacciones de media-celda son inversas entre sí:

$$\text{\textit{Ánodo:}} \quad Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E^\circ_{rojo} = -0.28\ V$$

$$\text{\textit{Cátodo:}} \quad Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s) \qquad E^\circ_{rojo} = -0.28\ V$$

Aunque la fem *estándar* para esta celda es igual a cero, $E^\circ_{celda} = E^\circ_{rojo}$ (cátodo) $-$ E°_{rojo} (ánodo) $= (-0.28\ V) - (-0.28\ V) = 0\ V$, la celda funciona bajo condiciones *no estándar* debido a que la concentración de $Ni^{2+}(ac)$ es diferente en los dos compartimientos. De hecho, la celda funcionará hasta que las concentraciones de Ni^{2+} en ambos compartimientos sean iguales. La oxidación de Ni(*s*) ocurre en la media-celda que contiene la disolución más diluida, incrementando así la concentración de $Ni^{2+}(ac)$. Por esta razón, se trata del compartimiento del ánodo de la celda. La reducción de $Ni^{2+}(ac)$ ocurre en la media-celda que contiene la disolución más concentrada, con lo que disminuye la concentración de $Ni^{2+}(ac)$, lo que la hace el compartimiento del cátodo. La reacción *general* de la celda es por lo tanto

$$\text{\textit{Ánodo:}} \quad Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac, \text{diluido}) + 2\,e^-$$

$$\text{\textit{Cátodo:}} \quad Ni^{2+}(ac, \text{concentrado}) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$$

$$\text{\textit{General:}} \quad Ni^{2+}(ac, \text{concentrado}) \longrightarrow Ni^{2+}(ac, \text{diluido})$$

La química y la vida LATIDOS CARDIACOS Y ELECTROCARDIOGRAFÍA

El corazón humano es una maravilla de eficiencia y confiabilidad. En un día normal un corazón humano adulto bombea más de 7000 L de sangre a través del sistema circulatorio, por lo regular con el mantenimiento de tan sólo una dieta y estilo de vida saludables. En general pensamos en el corazón como un dispositivo mecánico, un músculo en donde circula la sangre mediante contracciones musculares a intervalos regulares. Sin embargo, hace más de dos siglos, dos pioneros en la electricidad, Luigi Galvani (1729-1787) y Alessandro Volta (1745-1827), descubrieron que las contracciones del corazón son controladas por los fenómenos eléctricos, como son los impulsos nerviosos de todo el cuerpo. Las pulsaciones de electricidad que hacen latir el corazón son el resultado de una combinación notable de la electroquímica y las propiedades de las membranas semipermeables. ∞∞ (Sección 13.5)

Las paredes celulares son membranas con permeabilidad variable con respecto a un número de iones fisiológicamente importante (especialmente Na^+, K^+ y Ca^{2+}). Las concentraciones de estos iones son diferentes para los fluidos dentro de las celdas (el *fluido intracelular*, o FIC) y fuera de las células (el *fluido extracelular*, o FEC). Por ejemplo, en las células musculares cardiacas las concentraciones de K^+ en el FIC y en el FEC son por lo general de alrededor de 135 milimolar (m*M*) y 4 m*M*, respectivamente. Sin embargo, para el Na^+ la diferencia de concentración entre el FIC y el FEC es opuesta a la de K^+; por lo general, $[Na^+]_{FIC} = 10\ mM$ y $[Na^+]_{FEC} = 145\ mM$.

La membrana celular es permeable inicialmente a los iones K^+, pero es mucho menor a Na^+ y Ca^{2+}. La diferencia en la concentración de iones K^+ entre el FIC y FEC genera una celda de concentración: aun cuando los mismos iones están presentes en ambos lados de la membrana, existe una diferencia de potencial entre los dos fluidos que se puede calcular con la ecuación de Nernst con $E^\circ = 0$. A una temperatura fisiológica de (37 °C) el potencial en milivolts para el movimiento de K^+ desde FEC al FIC es

$$E = E^\circ - \frac{2.30\,RT}{nF}\log\frac{[K^+]_{FIC}}{[K^+]_{FEC}}$$

$$= 0 - (61.5\ mV)\log\left(\frac{135\ mM}{4\ mM}\right) = -94\ mV$$

En esencia, el interior de la celda y el FEC juntos funcionan como una celda voltaica. El signo negativo para el potencial indica que se requiere trabajo para mover K^+ hacia el fluido intracelular.

Los cambios en las concentraciones relativas de los iones en el FEC y el FIC originan cambios en la fem de la celda voltaica. Las células del corazón que rigen la velocidad de contracción del corazón se llaman *células marcapaso*. Las membranas de las células regulan las concentraciones de los iones en el FIC, lo que les permite modificarlas de manera sistemática. Los cambios de concentración ocasionan el cambio de la fem de manera cíclica, como se puede ver en la figura 20.17▶. El ciclo de la fem determina el ritmo

Es posible calcular la fem de una celda de concentración mediante la ecuación de Nernst. Para esta celda en particular, podemos ver que $n = 2$. La expresión para el cociente de reacción para la reacción general es $Q = [Ni^{2+}]_{diluido}/[Ni^{2+}]_{concentrado}$. Así, la fem a 298 K es

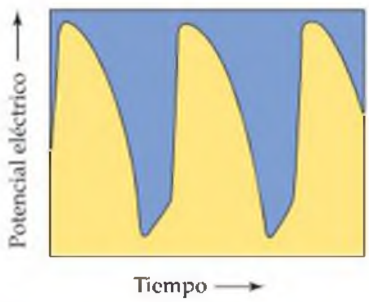
$$E = E^\circ - \frac{0.0592\ V}{n}\log Q$$

$$= 0 - \frac{0.0592\ V}{2}\log\frac{[Ni^{2+}]_{diluido}}{[Ni^{2+}]_{concentrado}} = -\frac{0.0592\ V}{2}\log\frac{1.00 \times 10^{-3}\ M}{1.00\ M}$$

$$= +0.0888\ V$$

Esta celda de concentración genera una fem cercana a 0.09 V aun cuando $E^\circ = 0$. La diferencia en la concentración proporciona la fuerza impulsora para la celda. Cuando las concentraciones en los dos compartimientos se vuelven iguales, $Q = 1$ y $E = 0$.

La idea de generar un potencial mediante una diferencia en las concentraciones es la base del funcionamiento de los medidores de pH (Figura 16.6). En biología es un aspecto crítico también. Por ejemplo, las células nerviosas en el cerebro generan un voltaje a lo largo de la membrana celular al tener concentraciones de iones diferentes en ambos lados de la membrana. La regulación de los latidos cardiacos de los mamíferos, como se explica en el recuadro "La química y la vida" de esta sección, es otro ejemplo de la importancia de la electroquímica de los organismos vivos.



▲ **Figura 20.17 Concentración de los iones y fem del corazón humano.** La variación del potencial eléctrico debido a cambios en las concentraciones de los iones en las células marcapaso del corazón.

▲ **Figura 20.18 Un electrocardiograma típico.** Un electrocardiograma (ECG) impreso registra los sucesos eléctricos detectados por los electrodos adheridos a la superficie del cuerpo. El eje horizontal es el tiempo y el desplazamiento vertical es la fem.

al cual late el corazón. Si las células marcapaso funcionan incorrectamente debido a enfermedades o lesiones, es posible implantar quirúrgicamente un marcapasos artificial; el cual es una batería pequeña que genera las pulsaciones eléctricas necesarias para disparar las contracciones del corazón.

A finales del siglo XIX los científicos descubrieron que los impulsos eléctricos que provocan las contracciones del músculo cardiaco son lo suficientemente fuertes como para poderlos detectar en la superficie del cuerpo. Esta observación formó la base de la *electrocardiografía*, que es la vigilancia no invasiva del corazón mediante un complejo arreglo de electrodos en la piel para medir los cambios de voltaje durante los latidos. En la figura 20.18▲. aparece un electrocardiograma típico. Es bastante impresionante que, aunque la función más importante del corazón es el bombeo *mecánico* de la sangre, es más fácil registrarlo con los impulsos *eléctricos* generados por diminutas celdas voltaicas.

EJERCICIO RESUELTO 20.13 | **Determinación del pH utilizando una celda de concentración**

Una celda voltaica está construida con dos electrodos de hidrógeno. El electrodo 1 tiene $P_{H_2} = 1.00$ atm y una concentración desconocida de $H^+(ac)$. El electrodo 2 es un electrodo de hidrógeno estándar ($[H^+] = 1.00\,M$, $P_{H_2} = 1.00$ atm). A 298 K el voltaje de la celda medido es 0.211 V, y se observa que la corriente eléctrica fluye del electrodo 1 a través del circuito externo hacia el electrodo 2. Calcule $[H^+]$ para la disolución del electrodo 1. ¿Cuál es su pH?

SOLUCIÓN

Análisis: Se tiene el voltaje de una celda de concentración y la dirección en la cual fluye la corriente. Se tiene también las concentraciones de todos los reactivos y de los productos excepto para $[H^+]$ en la media-celda 1, la cual es nuestra incógnita.

Estrategia: Es posible utilizar la ecuación de Nernst para determinar Q y luego utilizar Q para calcular la concentración desconocida. Debido a que ésta es una celda de concentración, $E^\circ_{celda} = 0$ V.

Resolución: Mediante la ecuación de Nernst, se tiene

$$0.211\text{ V} = 0 - \frac{0.0592\text{ V}}{2}\log Q$$

$$\log Q = -(0.211\text{ V})\left(\frac{2}{0.0592\text{ V}}\right) = -7.13$$

$$Q = 10^{-7.13} = 7.4 \times 10^{-8}$$

Debido a que los electrones fluyen del electrodo 1 al electrodo 2, el electrodo 1 es el ánodo de la celda y el electrodo 2 es el cátodo. Por lo tanto, las reacciones de los electrodos son las que se muestran a continuación, en donde la concentración de $H^+(ac)$ del electrodo 1 está representado por la incógnita x:

Electrodo 1: $H_2(g, 1.00\text{ atm}) \longrightarrow 2\,H^+(ac, x\,M) + 2\,e^-$ $\quad E^\circ_{rojo} = 0$ V

Electrodo 2: $2\,H^+(ac; 1.00\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1.00\text{ atm})$ $\quad E^\circ_{rojo} = 0$ V

Así,

$$Q = \frac{[H^+\text{ (electrodo 1)}]^2\,P_{H_2}\text{ (electrodo 2)}}{[H^+\text{ (electrodo 2)}]^2\,P_{H_2}\text{ (electrodo 1)}}$$

$$= \frac{x^2(1.00)}{(1.00)^2(1.00)} = x^2 = 7.4 \times 10^{-8}$$

$$x = \sqrt{7.4 \times 10^{-8}} = 2.7 \times 10^{-4}$$

Por lo tanto, en el electrodo 1, $\quad [H^+] = 2.7 \times 10^{-4}\,M$

y el pH de la disolución es $\quad \text{pH} = -\log[H^+] = -\log(2.7 \times 10^{-4}) = 3.57$

Comentario: La concentración de H^+ en el electrodo 1 es menor que en el electrodo 2, que es por lo que el electrodo 1 es el ánodo de la celda: la oxidación de H_2 en $H^+(ac)$ aumenta la $[H^+]$ en el electrodo 1.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una celda de concentración se construye con dos medias-celdas $Zn(s)$-$Zn^{2+}(ac)$. La primera media-celda tiene $[Zn^{2+}] = 1.35\,M$, y en la segunda media-celda tiene $[Zn^{2+}] = 3.75 \times 10^{-4}\,M$. **(a)** ¿Cuál media-celda es el ánodo de la celda? **(b)** ¿Cuál es la fem de la celda?

Respuestas: **(a)** la segunda media-celda, **(b)** 0.105 V.

20.7 BATERÍAS Y CELDAS DE COMBUSTIBLE

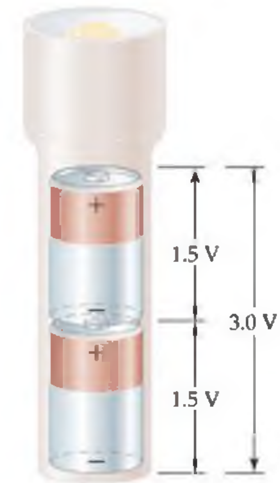
Una **batería** es una fuente de energía electroquímica portátil y autosuficiente que consta de una o más celdas voltaicas. Por ejemplo, las baterías comunes de 1.5 V que se utilizan para suministrar energía a las linternas de mano y muchos dispositivos electrónicos comerciales utilizan una sola celda voltaica. Se pueden lograr mayores voltajes mediante múltiples celdas voltaicas en una sola batería, como en el caso de las baterías de 12 V de los automóviles. Cuando las celdas se conectan en serie (con el cátodo de una unido al ánodo de la otra), la batería produce un voltaje que es la suma de las fems de las celdas individuales). Es posible también lograr mayores fems con el uso de múltiples baterías en serie (Figura 20.19 ▶). Los electrodos de las baterías se marcan siguiendo la convención que aparece en la figura 20.6, el cátodo está identificado con un signo de más y el ánodo con un signo de menos.

Aunque cualquier reacción de oxidación-reducción espontánea puede funcionar como base para una celda voltaica, fabricar una batería comercial que tenga características específicas de rendimiento puede requerir de bastante ingenio. Las

sustancias que se oxidan en el ánodo y que se reducen en el cátodo determinan la fem de una batería, y la vida útil de la batería depende de las cantidades de estas sustancias presentes en la batería. Por lo general una barrera análoga a la barrera porosa que aparece en la figura 20.6 separa el compartimiento del ánodo del compartimiento del cátodo.

Diversas aplicaciones requieren baterías con diferentes propiedades. Por ejemplo, la batería necesaria para encender un automóvil debe ser capaz de suministrar una gran corriente eléctrica durante un tiempo corto. Por otro lado, la batería que da energía a un marcapasos cardiaco debe ser muy pequeña y capaz de suministrar una pequeña pero estable corriente sobre un periodo largo. Algunas baterías son celdas *primarias*, lo que significa que no se pueden recargar. Una celda primaria se debe desechar o reciclar una vez que su fem llega a cero. Una celda *secundaria* se puede recargar desde una fuente de energía externa una vez que la fem se agota.

En esta sección se explicará brevemente algunas de las baterías comunes. Mientras esto sucede, observe cómo los principios explicados hasta aquí en el capítulo ayudan a comprender estas importantes fuentes de energía eléctrica portátil.



▲ **Figura 20.19 Combinación de baterías.** Cuando las baterías se conectan en serie, en la mayoría de las linternas de mano, la fem total es la suma de las fem individuales.

Baterías de plomo y ácido

Una batería de automóvil de plomo y ácido de 12 V consta de seis celdas voltaicas en serie, cada una produce 2 V. El cátodo de cada celda consta de dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una rejilla metálica. El ánodo de cada celda está compuesto de plomo. Ambos electrones están sumergidos en ácido sulfúrico. Las reacciones del electrodo que ocurren durante la descarga son

$$\text{Cátodo:}\quad PbO_2(s) + HSO_4^-(ac) + 3\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$$

$$\text{Ánodo:}\quad Pb(s) + HSO_4^-(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+(ac) + 2\,e^-$$

$$PbO_2(s) + Pb(s) + 2\,HSO_4^-(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$$

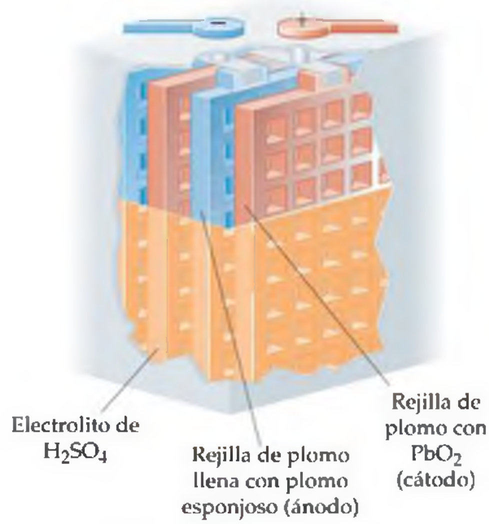
El potencial de celda estándar se puede obtener a partir del potencial de reducción estándar en el apéndice E:

$$E^\circ_{celda} = E^\circ_{rojo}(\text{cátodo}) - E^\circ_{rojo}(\text{ánodo}) = (+1.685\text{ V}) - (-0.356\text{ V}) = +2.041\text{ V}$$

Los reactivos Pb y PbO_2 funcionan como los electrodos. Debido a que los reactivos son sólidos, no hay necesidad de separar la celda en compartimientos para el ánodo y cátodo: el Pb y PbO_2 no pueden entrar en contacto directo físico a menos que una placa de electrodos toque al otro. Para mantener los electrodos sin tocarse, se colocan separadores de madera o fibra de vidrio entre ellos (Figura 20.20 ▶).

El uso de una reacción cuyos reactivos y productos sean sólidos tiene otro beneficio. Debido a que los sólidos se excluyen del cociente de la reacción Q, las cantidades relativas de $Pb(s)$, $PbO_2(s)$ y $PbSO_4(s)$ no tienen efecto sobre la fem de la batería de plomo de almacenamiento, lo que ayuda a la batería a mantener una fem relativamente constante durante la descarga. La fem varía de alguna manera debido a que la concentración de H_2SO_4 varía con la cantidad de descarga de la celda. Como lo indica la ecuación general de reacción de la celda, el H_2SO_4 se consume durante la descarga.

Una ventaja de la batería de plomo y ácido es que se puede recargar. Durante la recarga, se utiliza una fuente externa de energía para invertir el sentido de la reacción general de la celda, lo que regenera $Pb(s)$ y $PbO_2(s)$.



▲ **Figura 20.20 Una batería automotriz de plomo y ácido de 12 V.** Cada par ánodo/cátodo de electrodos en este corte esquemático produce un potencial de alrededor de 2 V. Se conectan en serie seis pares de electrodos, para generar el voltaje de batería deseado.

$$2\,PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + Pb(s) + 2\,HSO_4^-(ac) + 2\,H^+(ac)$$

En un automóvil el alternador, impulsado por el motor, proporciona la energía necesaria para recargar la batería. La recarga es posible debido a que el $PbSO_4$ formado durante la descarga se adhiere a los electrodos. Mientras la fuente externa mueve a los electrones de un electrodo al otro, el $PbSO_4$ se convierte en Pb en un electrodo y PbO_2 en el otro.

▲ **Figura 20.21 Vista de un corte de una batería alcalina en miniatura.**

Batería alcalina

La batería primaria (no recargable) más común es la batería alcalina. Al año se producen más de 10^{10} baterías alcalinas. El ánodo de esta batería consta de metal zinc en polvo inmovilizado en un gel en contacto con una disolución concentrada de KOH (de ahí el nombre de batería *alcalina*). El cátodo es una mezcla de $MnO_2(s)$ y grafito, separado del ánodo mediante una tela porosa. La batería está encerrada en una lata de acero para reducir el riesgo de fuga del KOH concentrado. En la figura 20.21 ◀ se puede apreciar una vista esquemática de una batería alcalina. Las reacciones de la celda son complejas, pero se puede representar de manera aproximada de la siguiente forma:

Cátodo: $2\,MnO_2(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,MnO(OH)(s) + 2\,OH^-(ac)$

Ánodo: $Zn(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\,e^-$

La fem de una batería alcalina es de 1.55 V a temperatura ambiente. La batería alcalina proporciona un rendimiento muy superior sobre las antiguas "celdas secas" que estaban basadas en MnO_2 y Zn como las sustancias electroquímicamente activas.

Baterías de níquel-cadmio, níquel e hidruro metálico y ion litio

El crecimiento impresionante de dispositivos electrónicos portátiles de gran demanda de energía, como los teléfonos celulares, las computadoras portátiles y las grabadoras de video han incrementado la demanda de baterías ligeras fáciles de recargar. Una de las baterías recargables más comunes es la de níquel-cadmio (nicad). Durante la descarga el metal cadmio se oxida en el ánodo de la batería mientras el oxihidróxido de níquel [$NiO(OH)(s)$] se reduce en el cátodo.

Cátodo: $2\,NiO(OH)(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ni(OH)_2(s) + 2\,OH^-(ac)$

Ánodo: $Cd(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\,e^-$

Como en la batería de plomo y ácido, los productos de reacción sólidos se adhieren a los electrones, lo que permite que las reacciones en los electrodos se puedan invertir durante la carga. Una sola celda voltaica de nicad tiene una fem de 1.30 V. Los paquetes de baterías de nicad por lo general contienen tres o más celdas en serie para producir las fems más altas necesarias en la mayoría de los dispositivos electrónicos.

Las baterías de níquel-cadmio tienen algunos inconvenientes. El cadmio es un metal pesado tóxico. Su uso incrementa el peso de las baterías y representa un riesgo para el ambiente, se producen casi 1.5 miles de millones de baterías al año y éstas se deben reciclar a la larga al no tener la capacidad de recargarse. Algunos de estos problemas se han resuelto mediante el desarrollo de baterías de níquel e hidruro metálico (NiMH). La reacción en el cátodo de las baterías NiMH es la misma que en las baterías de níquel-cadmio, pero la reacción en el ánodo es muy diferente. El ánodo consta de una ***aleación*** metálica, como el $ZrNi_2$, que tiene la capacidad de absorber los átomos de hidrógeno (explicaremos las aleaciones en la sección 23.6). Durante la oxidación en el ánodo, los átomos de hidrógeno pierden electrones, y los iones H^+ resultantes reaccionan con iones OH^- para formar H_2O, un proceso que se invierte durante la carga. La generación actual de automóviles híbridos de gasolina-electricidad, los cuales son impulsados tanto por un motor a gasolina como por un motor eléctrico, utilizan baterías de NiMH para almacenar la energía eléctrica. Las baterías se recargan mediante un motor eléctrico durante el frenado. Debido a la fuerza de las baterías durante la carga y la recarga, las baterías pueden durar hasta 8 años.

La batería recargable más reciente que tiene un gran uso en los dispositivos electrónicos domésticos es la de ion litio (ion-Li). Estas baterías se encuentran en los teléfonos celulares y las computadoras portátiles. Debido a que el litio es un elemento muy ligero, las baterías de ion-Li alcanzan una ***densidad de energía*** más grande, la cantidad de energía almacenada por unidad de masa, que las baterías basadas en níquel. La tecnología de las baterías de ion litio es muy diferente a la de las otras baterías que hemos descrito; se basa en la capacidad de los iones Li^+ para insertarse en ciertos sólidos estratificados y ser extraídos de ellos. Por ejemplo, los iones Li^+ se pueden insertar de manera reversible en las capas de grafito (Figura 11.41).

En la mayoría de las celdas comerciales, un electrodo es de grafito o de otro material basado en carbono, y el otro está por lo general hecho de óxido de litio y cobalto ($LiCoO_2$). Cuando la celda se carga, los iones cobalto se oxidan y los iones Li^+ migran hacia el grafito. Durante la descarga, cuando la batería produce electricidad para su uso, los iones Li^+ migran de manera espontánea desde el ánodo de grafito hacia el cátodo, lo que permite a los electrones fluir a través del circuito externo. Una batería de ion-Li produce un voltaje máximo de 3.7 V, considerablemente mayor que una batería alcalina típica de 1.5 V.

Celdas de combustible de hidrógeno

La energía térmica liberada por la combustión de los combustibles se puede convertir en energía eléctrica. El calor puede convertir agua en vapor, el cual impulsa una turbina, que a su vez hace funcionar un generador. Por lo general, un máximo de sólo el 40% de la energía de la combustión se convierte en electricidad; el resto se pierde como calor. La producción directa de electricidad a partir de los combustibles mediante una celda voltaica podría, en principio, producir una mayor velocidad de conversión de la energía química de la reacción. Las celdas voltaicas que realizan esta conversión mediante el uso de combustibles convencionales, como el H_2 y el CH_4, se llaman **celdas de combustible**. Estrictamente hablando, las celdas de combustible *no* son baterías debido a que no son sistemas autosuficientes, el combustible debe ser suministrado de manera continua para poder generar electricidad.

El sistema de celda de combustible más promisorio involucra la reacción de $H_2(g)$ y $O_2(g)$ para formar $H_2O(l)$ como producto único. Estas celdas pueden generar electricidad con el doble de eficiencia que el mejor motor de combustión interna. En condiciones ácidas, las reacciones de electrodo son

$$\begin{array}{ll} \textit{Cátodo:} & O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \\ \textit{Ánodo:} & 2\,H_2(g) \longrightarrow 4\,H^+ + 4\,e^- \\ \hline \textit{General:} & 2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \end{array}$$

La fem estándar de una celda de combustible H_2-O_2 es de +1.23 V, lo que refleja la gran fuerza motriz para la reacción de H_2 y O_2 para formar H_2O.

En esta celda de combustible (conocida como celda de combustible MIP, por "membrana de intercambio de protones"), el ánodo y el cátodo se separan mediante una delgada membrana de polímero que es permeable a los protones pero no a los electrones. Por lo tanto, la membrana del polímero, actúa como un puente salino. Por lo general, los electrodos están hechos de grafito. Una celda MIP funciona a una temperatura de alrededor de 80 °C. A esta baja temperatura las reacciones electroquímicas por lo general se llevan a cabo de manera muy lenta, así que una capa delgada de platino en cada electrodo cataliza las reacciones.

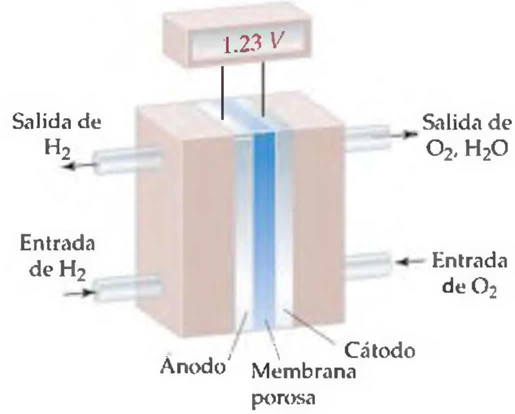
En condiciones básicas las reacciones de electrodo en la celda de combustible de hidrógeno son

$$\begin{array}{ll} \textit{Cátodo:} & 4\,e^- + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,OH^-(ac) \\ \textit{Ánodo:} & 2\,H_2(g) + 4\,OH^-(ac) \longrightarrow 4\,H_2O(l) + 4\,e^- \\ \hline & 2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) \end{array}$$

La NASA ha utilizado esta celda básica de combustible de hidrógeno como fuente de energía para sus vehículos espaciales. El hidrógeno y el oxígeno líquidos se almacenan como combustible y el agua, producto de la reacción, la beben los tripulantes del vehículo espacial.

En la figura 20.22 ▶ se puede apreciar un dibujo esquemático de una celda de combustible H_2-O_2 de baja temperatura. Esta tecnología es la base de los vehículos impulsados por celdas de combustible que estudian los principales fabricantes de automóviles. En la actualidad se llevan a cabo un gran número de investigaciones para la mejora de las celdas de combustible. Mucho del esfuerzo está dirigido al desarrollo de celdas de combustible que utilizan combustibles convencionales como los hidrocarburos y alcoholes, los cuales no son tan difíciles de manejar y distribuir como el gas hidrógeno.

▼ Figura 20.22 **Celda de combustible H_2-O_2 de baja temperatura.** La membrana porosa permite que los iones de H^+ generados por la oxidación de H_2 en el ánodo migren al cátodo, en donde se forma H_2O.



La química en acción — CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO

Mientras la celda de combustible de hidrógeno se ha propuesto mucho como una alternativa limpia y eficiente para los motores de combustión interna impulsados por gasolina, el metanol líquido, CH_3OH, es un combustible mucho más atractivo para almacenar y transportar que el gas hidrógeno. Más aún, el metanol es un líquido que se quema sin dejar residuos en el ambiente, y para su uso sólo es necesario hacer modificaciones menores a los motores existentes y contar con la infraestructura para su distribución.

Uno de los aspectos curiosos del metanol como combustible es que para su fabricación se hace uso de dióxido de carbono, una fuente del calentamiento global. (Sección 18.4) El metanol se puede fabricar mediante la combinación de CO_2 y H_2, aunque en la actualidad el proceso es costoso. Sin embargo, imagine que la síntesis se puede mejorar y que el CO_2 que se utiliza en la síntesis se captura desde los gases de escape de las plantas de energía o incluso directamente de la atmósfera. En tales casos, el CO_2 que se libera al quemar el metanol sería cancelado por el dióxido de carbono capturado para fabricarlo. Así, el proceso sería carbono neutral, lo que significa que no aumentaría la concentración de CO_2 en la atmósfera. El prospecto de un combustible líquido que pudiera reemplazar a los combustibles convencionales sin contribuir al efecto invernadero ha acelerado las investigaciones para reducir el costo de la síntesis del metanol y en el desarrollo y mejora de la tecnología de las celdas de combustible.

Se desarrolló una celda de combustible de metanol directo similar a la celda de combustible de hidrógeno MIP. Las reacciones en la celda son

Cátodo: $\frac{3}{2}O_2(g) + 6\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 3\,H_2O(g)$

Ánodo: $CH_3OH(l) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 6\,H^+ + 6\,e^-$

General: $CH_3OH(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$

La celda de combustible de metanol directo actual es muy costosa para utilizarse en los automóviles de pasajeros debido a la cantidad del catalizador de platino que se requiere para funcionar. Sin embargo, las celdas de combustible de metanol pequeñas podrían aparecer en los dispositivos móviles como computadoras o teléfonos celulares en un futuro cercano.

20.8 CORROSIÓN

Las baterías son ejemplos de la manera en que las reacciones de oxidación-reducción espontáneas se pueden utilizar de forma productiva. En esta sección explicaremos las reacciones de oxidación-reducción indeseables que originan la **corrosión** de los metales. Las reacciones de corrosión son reacciones de oxidación-reducción espontáneas en las cuales un metal es atacado por alguna sustancia en su ambiente y se convierte en un compuesto no deseado.

Para casi todos los metales, la oxidación es un proceso termodinámicamente favorable en el aire a temperatura ambiente. Cuando el proceso de oxidación no se inhibe de alguna manera, puede ser muy destructivo para cualquier objeto hecho de metal. Sin embargo, la oxidación puede formar una capa protectora aislante de óxido que impide al metal subyacente que siga reaccionando. Por ejemplo, de acuerdo con el potencial de reducción estándar para el Al^{3+} sería de esperar que el metal aluminio se oxide con mucha facilidad. Sin embargo, las innumerables latas de aluminio para refresco y cerveza que hay en el ambiente son una clara evidencia de que el aluminio experimenta una corrosión química muy lenta. La estabilidad excepcional de este metal activo en el aire se debe a la formación de una delgada capa protectora de óxido, una forma hidratada de Al_2O_3, en la superficie del metal. La capa de óxido es impermeable al O_2 o al H_2O y por lo tanto protege al metal subyacente de la corrosión futura. El metal magnesio se protege de manera similar. Algunas aleaciones metálicas, como el acero inoxidable, forman también capas protectoras de óxido impermeables. El silicio semiconductor, como se vio en el capítulo 12, forma también con facilidad una capa de SiO_2 protectora que es importante para su uso en los circuitos electrónicos.

▲ **Figura 20.23 Corrosión.** La corrosión del hierro es un proceso electroquímico de gran importancia económica. El costo anual de la corrosión metálica en Estados Unidos se estima en 70 mil millones de dólares.

Corrosión del hierro

La herrumbre del hierro (Figura 20.23 ◀) es un conocido proceso de corrosión que origina un impacto económico importante. Hasta un 20% del hierro que se produce en Estados Unidos al año se utiliza para reemplazar objetos de hierro que se desechan debido al daño que les ha causado la corrosión.

La corrosión del hierro requiere tanto del oxígeno como del agua. Otros factores, como el pH de la disolución, la presencia de sales, el contacto con metales más difíciles de oxidar que el hierro y el esfuerzo soportado por el metal pueden acelerar la corrosión.

La corrosión del hierro es de naturaleza electroquímica. El proceso de corrosión tiene que ver con la oxidación y la reducción, y el metal por sí mismo conduce electricidad. Así, los electrones se pueden mover a través del metal desde una región en donde ocurre la oxidación hacia otra región en donde ocurre la reducción, como en las celdas voltaicas.

Debido a que el potencial de reducción estándar para la reducción del $Fe^{2+}(ac)$ es menos positivo que el de la reducción del O_2, el Fe(*s*) se puede oxidar mediante el $O_2(g)$.

$$\textit{Cátodo:} \quad O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{rojo} = 1.23\ V$$

$$\textit{Ánodo:} \quad Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E^\circ_{rojo} = -0.44\ V$$

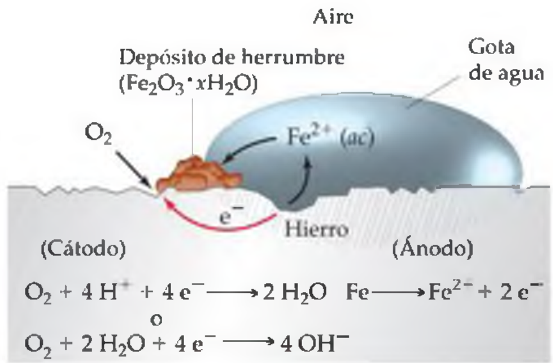
Una porción del hierro se puede utilizar como un ánodo en el cual ocurre la oxidación del Fe a Fe^{2+}. Los electrones producidos migran a través del metal hacia otra porción de la superficie que actúa como cátodo, en el cual se reduce el O_2. La reducción del O_2 requiere H^+, de manera que al disminuir la concentración de H^+ (aumentar el pH) hace que la reducción del O_2 sea menos favorable. El hierro en contacto con una disolución cuyo pH sea mayor a 9 no se corroe.

El Fe^{2+} que se forma en el ánodo finalmente se oxida a Fe^{3+}, el cual forma óxido de hierro(III) hidratado conocido como herrumbre*:

$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H_2O(l) + 2\,xH_2O(l) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s) + 8\,H^+(ac)$$

Debido a que por lo general el cátodo es el área que tiene la fuente más grande de O_2, con frecuencia el herrumbre se deposita ahí. Si se examina detenidamente una pala después de haber estado expuesta al aire húmedo junto con la tierra mojada que se adhiere a la hoja de ésta, podría notar que han ocurrido picaduras bajo la tierra pero el herrumbre se ha formado en otra parte, en donde el O_2 está disponible con más facilidad. El proceso de corrosión se resume en la figura 20.24 ▸.

La corrosión más intensa provocada por la presencia de sales es por lo general evidente en los automóviles en áreas en donde los caminos están saturados de sales durante el invierno. Como un puente salino en una celda voltaica, los iones de la sal proporcionan el electrolito necesario para completar el circuito eléctrico.



▲ Figura 20.24 **Corrosión del hierro en contacto con agua.**

Prevención de la corrosión del hierro

Con frecuencia el hierro se recubre con una capa de pintura u otro metal como el estaño o el zinc para proteger su superficie en contra de la corrosión. Cubrir la superficie con pintura o estaño es tan sólo un medio para evitar que el oxígeno y el agua alcancen la superficie del hierro. Si el recubrimiento del hierro se rompe y se expone al oxígeno y al agua, comenzará la corrosión.

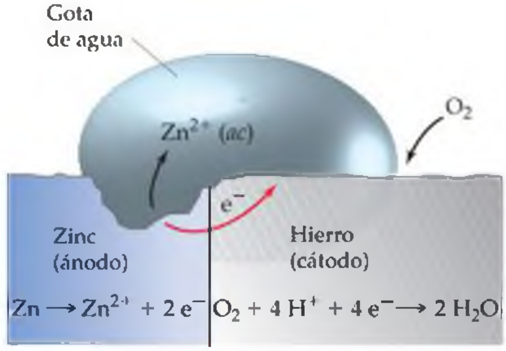
El *hierro galvanizado*, que es hierro recubierto con una capa delgada de zinc, utiliza los principios de la electroquímica para proteger el hierro de la corrosión incluso después de que se rompe el recubrimiento superficial. Los potenciales de reducción estándar del hierro y del zinc son

$$Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E^\circ_{rojo} = -0.44\ V$$

$$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E^\circ_{rojo} = -0.76\ V$$

Debido a que el valor de E°_{rojo} para la reducción del Fe^{2+} es menos negativo (más positivo) que el de la reducción de Zn^{2+}, el Fe^{2+} es más fácil de reducir que el Zn^{2+}. Por el contrario, el Zn(*s*) es más fácil de oxidar que el Fe(*s*). De esta manera, aun cuando se rompa el recubrimiento del zinc y el hierro galvanizado se exponga al oxígeno y al agua, el zinc, que por lo general se oxida con facilidad, actúa como el ánodo y se corroe en lugar del hierro. El hierro actúa como el cátodo en el cual se reduce el O_2, como aparece en la figura 20.25 ▸.

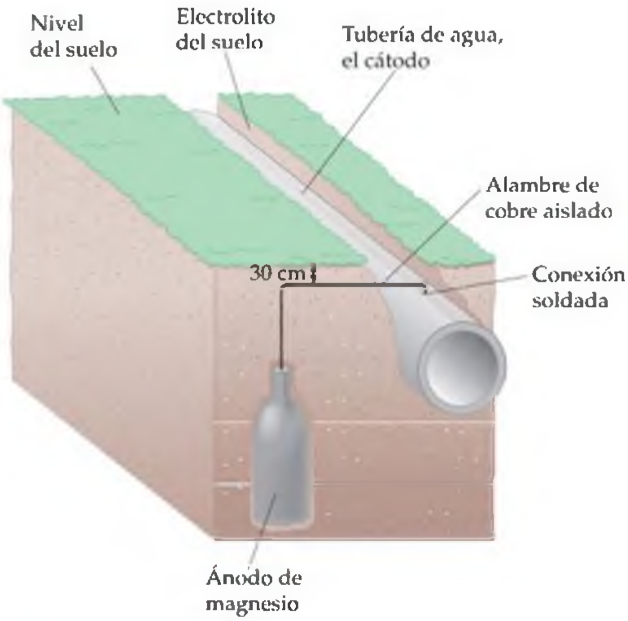
La protección de un metal de la corrosión al convertirlo en el cátodo en una celda electroquímica se conoce como **protección catódica**. El metal que se oxida al proteger el cátodo se llama *ánodo de sacrificio*. Con frecuencia la manera de proteger las tuberías subterráneas en contra de la corrosión es convirtiendo a la tubería en el cátodo de una celda voltaica. Se colocan



▲ Figura 20.25 **Protección catódica del hierro en contacto con el zinc.**

**Con frecuencia, los compuestos metálicos que se obtienen a partir de una disolución acuosa tienen agua asociada con ellos. Por ejemplo, el sulfato de cobre(II) se cristaliza del agua con cinco moles de agua por mol de $CuSO_4$. Esta fórmula se representa como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Tales compuestos se llaman hidratos.* (Sección 13.1) *La herrumbre es un hidrato de óxido de hierro(III) con una cantidad variable de agua de hidratación. Este contenido variable de agua se representa mediante la fórmula $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.*

piezas de un metal activo como el magnesio a lo largo de la tubería conectadas a través de un alambre como aparece en la figura 20.26 ◀. En los suelos húmedos, en donde puede ocurrir la corrosión, el metal activo actúa como ánodo y el tubo experimenta protección catódica.



▲ **Figura 20.26 Protección catódica de una tubería de hierro para agua.** Una mezcla de yeso, sulfato de sodio y arcilla rodea al ánodo de magnesio para facilitar la conductividad de los iones. En efecto, la tubería, es el cátodo de una celda voltaica.

PIÉNSELO UN POCO

Basado en los potenciales de reducción estándar de la tabla 20.1, ¿cuál de los siguientes metales puede proporcionar la protección catódica para el hierro: Al, Cu, Ni, Zn?

20.9 ELECTRÓLISIS

Las celdas voltaicas se basan en reacciones de oxidación-reducción espontáneas. Por el contrario, es posible utilizar energía eléctrica para ocasionar que ocurran reacciones de oxidación- reducción no espontáneas. Por ejemplo, la electricidad se puede utilizar para descomponer cloruro de sodio fundido en sus elementos componentes:

$$2\,NaCl(l) \longrightarrow 2\,Na(l) + Cl_2(g)$$

Dichos procesos, que son impulsados por una fuente externa de energía eléctrica, se llaman **reacciones de electrólisis** y se llevan a cabo en las **celdas electrolíticas**.

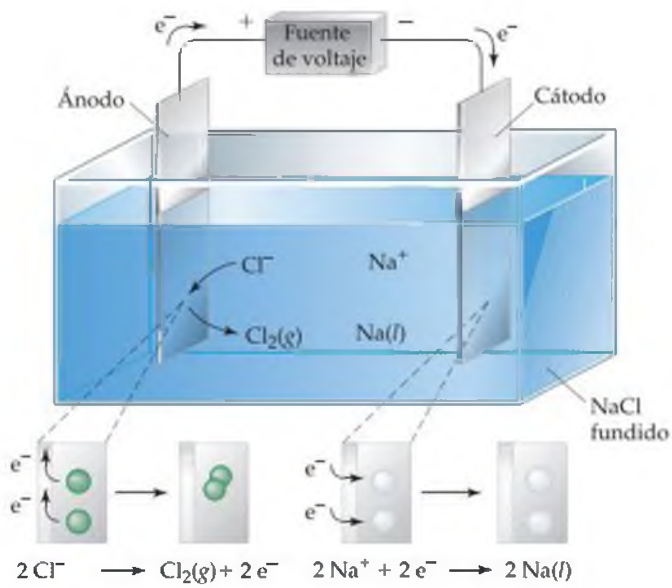
Una celda electrolítica consta de dos electrodos en una disolución o una sal fundida. Una batería o alguna otra fuente de corriente eléctrica directa actúa como una bomba de electrones, cediendo los electrones hacia un electrodo y aceptándolos desde el otro. Al igual que en las celdas voltaicas, el electrodo en el cual se efectúa la reducción se llama el cátodo, y el electrodo en el cual efectúa la oxidación se llama ánodo.

En la electrólisis de NaCl fundido que aparece en la figura 20.27 ▼, en el cátodo, los iones Na^+ aceptan los electrones y se reducen a Na. Como los iones Na^+ cerca del cátodo se reducen, los iones adicionales de Na^+ migran hacia él. De manera similar, existe movimiento neto de iones Cl^- hacia el ánodo, en donde se oxidan. Las reacciones de electrodo para la electrólisis del NaCl fundido se resumen de la siguiente manera:

Cátodo: $$2\,Na^+(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na(l)$$

Ánodo: $$2\,Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

$$2\,Na^+(l) + 2\,Cl^-(l) \longrightarrow 2\,Na(l) + Cl_2(g)$$



▶ **Figura 20.27 Electrólisis del cloruro de sodio fundido.** Los iones Cl^- se oxidan a $Cl_2(g)$ en el ánodo y los iones Na^+ se reducen a $Na(l)$ en el cátodo. El NaCl puro se funde a 801 °C.

(a)

(b)

▲ **Figura 20.28 Electrodeposición de artículos de plata.** (a) Los objetos de plata se retiran del baño de electrodeposición. (b) El producto final ya pulido.

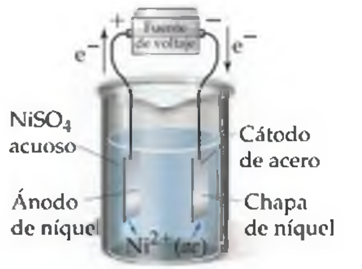
Observe la forma en la cual la fuente de voltaje está conectada a los electrodos de la figura 20.27. En una celda voltaica (o cualquier otra fuente de corriente directa) los electrones se mueven desde la terminal negativa (Figura 20.6). Así, el electrodo de la celda electrolítica que está conectado a la terminal negativa de la fuente de voltaje es el cátodo de la celda; recibe los electrones que se utilizan para reducir una sustancia. Los electrones que se eliminan durante el proceso de oxidación en el ánodo viajan hacia la terminal positiva de la fuente de voltaje, con ello se completa el circuito de la celda.

La electrólisis de las sales fundidas es un importante proceso industrial para la producción de metales activos como el magnesio, el sodio y el aluminio. Veremos más acerca de esto en el capítulo 23, cuando expliquemos la refinación de las menas en metales.

Debido a los altos puntos de fusión de las sustancias iónicas, la electrólisis de las sales fundidas requiere temperaturas muy altas. ∞ (Sección 11.8) ¿Se obtienen los mismos productos si se electroliza la disolución de una sal en lugar de la sal fundida? Con frecuencia la respuesta es no; la electrólisis de una disolución acuosa es complicada por la presencia de agua, debido a que tenemos que considerar si el agua se oxida para formar O_2 o se reduce para formar H_2 en lugar de los iones de la sal. Estas reacciones también dependen del pH.

Hasta ahora durante la explicación de la electrólisis, se han encontrado sólo electrodos que están *inertes*; es decir, no experimentan reacción pero actúan solamente como la superficie en donde se llevan a cabo la oxidación y la reducción. Sin embargo, diversas aplicaciones prácticas de electroquímica están basadas en electrodos *activos*, electrodos que participan en el proceso de la electrólisis. Por ejemplo, la *electrodeposición* (o *galvanoplastia*) utiliza el proceso de electrolisis para depositar una delgada capa de un metal sobre otro metal para mejorar la belleza o la resistencia a la corrosión (Figura 20.28 ▲). Es posible ilustrar los principios de la electrólisis con electrodos activos mediante la descripción de la forma en que se deposita electrolíticamente el níquel sobre una pieza de acero.

En la figura 20.29 ▶ se ilustra la celda electrolítica para el experimento de galvanoplastia. El ánodo de la celda es una tira de metal níquel y el cátodo es la pieza de acero que será galvanizada. Los electrodos están sumergidos en una disolución de $NiSO_4(ac)$. ¿Qué sucede con los electrodos cuando se conecta la fuente externa de voltaje? La reducción sucede en el cátodo. El potencial de reducción estándar de Ni^{2+} ($E^\circ_{rojo} = -0.28$ V) es menos negativo que el de H_2O ($E^\circ_{rojo} = -0.83$ V), de manera que el Ni^{2+} se reducirá de preferencia en el cátodo.



▲ **Figura 20.29 Celda electrolítica con un electrodo metálico activo.** El níquel del ánodo se disuelve para formar $Ni^{2+}(ac)$. En el cátodo se reduce el $Ni^{2+}(ac)$ y forma un "depósito o chapa" de níquel sobre el cátodo.

En el ánodo debemos considerar qué sustancias pueden oxidarse. Para la disolución $NiSO_4(ac)$, sólo el disolvente H_2O se oxida con facilidad ya que ni el Ni^2 ni el $SO_4{}^{2-}$ pueden oxidarse (ambos cuentan ya con sus elementos en su estado de oxidación más alto posible). Sin embargo, los átomos de Ni en el ánodo pueden experimentar oxidación. Así, los dos posibles procesos de oxidación son

$$2\,H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \qquad E^\circ_{rojo} = +1.23\text{ V}$$

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E^\circ_{rojo} = -0.28\text{ V}$$

en donde los potenciales son los potenciales de reducción estándar de estas reacciones. Debido a que ésta es una oxidación, se favorece la media-reacción con el valor de E°_{rojo} más negativo (recuerde que el resumen de comportamiento de la figura 20.14: los agentes reductores más fuertes, los cuales son sustancias que se oxidan más fácilmente, tienen los valores más negativos de E°_{rojo}). Es posible reducir las reacciones en los electrodos como

Cátodo (tira de acero): $Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s) \qquad E^\circ_{rojo} = -0.28\text{ V}$

Ánodo (tira de níquel): $Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad E^\circ_{rojo} = -0.28\text{ V}$

Si se aprecia la reacción general, parecería como si nada hubiera ocurrido. Sin embargo, durante la electrólisis se transfieren átomos de Ni desde el ánodo de Ni hacia el cátodo de acero, y deposita una capa delgada de átomos de níquel sobre el electrodo de acero. La fem estándar de la reacción general es $E^\circ_{celda} = E^\circ_{rojo}$ (cátodo) $- E^\circ_{rojo}$ (ánodo) = 0. Sólo se necesita una fem pequeña para proporcionar el "empuje"

▲ **Figura 20.30** **Relación entre la carga y la cantidad de reactivo y producto en las reacciones de electrólisis.** Este diagrama de flujo muestra las etapas relacionadas con la cantidad de carga eléctrica empleada en la electrólisis para las cantidades de sustancias que se oxidan o se reducen.

para transferir los átomos de níquel desde un electrodo hacia el otro. En el capítulo 23 se explicará con más detalle la utilidad de la electrólisis con electrodos activos como un medio para purificar los metales en bruto.

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

La estequiometría de una media-reacción muestra cuántos electrones se requieren para lograr un proceso electrolítico. Por ejemplo, la reducción del Na^+ a Na es un proceso de un electrón:

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

De esta manera, 1 mol de electrones deposita 1 mol de Na metálico, 2 moles de electrones depositan 2 moles de Na metálico, y así sucesivamente. De manera similar, son necesarios 2 moles de electrones para producir 1 mol de cobre a partir de Cu^{2+}, y son necesarios 3 moles de electrones para producir 1 mol de aluminio a partir de Al^{3+}.

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$$

$$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al$$

Para cualquier media-reacción, la cantidad de una sustancia que se reduce o se oxida en una celda electrolítica es directamente proporcional al número de electrones que se introducen en la celda.

Por lo general, la cantidad de carga que pasa a través de un circuito eléctrico, como el de una celda electrolítica, se mide en *coulombs*. Como se mencionó en la sección 20.5, la carga de 1 mol de electrones es 96,485 C (1 faraday). Un coulomb es la cantidad de carga que pasa por un punto en un circuito en 1 s cuando la corriente es de 1 ampere (A). Por lo tanto, se puede obtener el número de coulombs que pasa a través de una celda al multiplicar al amperaje y el tiempo transcurrido en segundos.

$$\text{Coulombs} = \text{amperes} \times \text{segundos} \qquad [20.18]$$

La figura 20.30 ▲ muestra la manera en que las cantidades de las sustancias que se producen o se consumen en la electrólisis están relacionadas con la cantidad de carga eléctrica que se utiliza. Las mismas relaciones se pueden aplicar a las celdas voltaicas. En otras palabras, los electrones se pueden representar como reactivos en las reacciones de electrólisis.

EJERCICIO RESUELTO 20.14 | Relación de la carga eléctrica y de la cantidad de electrólisis

Calcule el número de gramos de aluminio producidos en 1.00 h mediante la electrólisis de $AlCl_3$ fundido si la corriente eléctrica es de 10.0 A.

SOLUCIÓN

Análisis: Se indica que se electroliza el $AlCl_3$ para producir Al y se pide calcular el número de gramos de Al que se producen en 1.00 h con 10.0 A.

Estrategia: La figura 20.30 proporciona un mapa de ruta del problema. Primero el producto del amperaje y el tiempo en segundos da el número de coulombs de carga eléctrica que se utilizan (Ecuación 20.18). Segundo, los coulombs se pueden convertir con la constante de Faraday (F = 96,485 C/mol electrones) que indique el número de moles de electrones que se proporcionan. Tercero, la reducción de 1 mol de Al^{3+} a Al requiere 3 moles de electrones. De esta manera podemos utilizar el número de moles de electrones para calcular el número de moles de Al metálico que produce. Por último, se convierten los moles de Al en gramos.

Resolución: Primero, se calculan los coulombs de carga eléctrica que se pasan a través de la celda electrolítica:

$$\text{Coulombs} = \text{amperes} \times \text{segundos} = (10.0\text{ A})(1.00\text{ h})\frac{(3600\text{ s})}{\text{h}} = 3.60 \times 10^4\text{ C}$$

Segundo, se calcula el número de moles de electrones que pasan al interior de la celda:

$$\text{Moles e}^- = (3.60 \times 10^4\text{ C})\left(\frac{1\text{ mol e}^-}{96{,}485\text{ C}}\right) = 0.373\text{ mol e}^-$$

Tercero, se relacionan los números de moles de electrones con el número de moles de aluminio que se forman, con la media-reacción para reducción de Al^{3+}.

$$Al^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Al$$

Así, se requieren 3 moles de electrones (3 *F* de carga eléctrica) para formar 1 mol de Al:

$$\text{Moles Al} = (0.373\ \text{mol e}^-)\left(\frac{1\ \text{mol Al}}{3\ \text{mol e}^-}\right) = 0.124\ \text{mol Al}$$

Por último, se convierten los moles en gramos:

$$\text{Gramos Al} = (0.124\ \text{mol Al})\left(\frac{27.0\ \text{g Al}}{1\ \text{mol Al}}\right) = 3.36\ \text{g Al}$$

Debido a que cada etapa tiene que ver con una multiplicación por un nuevo factor, las etapas se pueden combinar en una sola secuencia de factores:

$$\text{Gramos Al} = (3.60 \times 10^4\ \text{C})\left(\frac{1\ \text{mol e}^-}{96{,}485\ \text{C}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol Al}}{3\ \text{mol e}^-}\right)\left(\frac{27.0\ \text{g Al}}{1\ \text{mol Al}}\right) = 3.36\ \text{g Al}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) La media-reacción para la formación de magnesio metálico por medio de la electrólisis de $MgCl_2$ fundido es $Mg^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Mg$. Calcule la masa del magnesio que se forma al paso de una corriente de 60.0 A durante un periodo de 4.00×10^3 s. **(b)** ¿Cuántos segundos se requieren para producir 50.0 g de Mg a partir de $MgCl_2$ si la corriente es de 100.0 A?
Respuestas: **(a)** 30.2 g de Mg, **(b)** 3.97×10^3 s.

Trabajo eléctrico

Hasta aquí se ha visto que un valor positivo de E se asocia con un valor negativo para el cambio de energía libre y, por tanto, con un proceso espontáneo. También se sabe que para cualquier proceso espontáneo, ΔG es una medida del trabajo útil máximo, $w_{máx}$, que se puede obtener de un proceso: $\Delta G = w_{máx}$. (Sección 5.2) Debido a que $\Delta G = -nFE$, el trabajo eléctrico útil máximo que se puede obtener de un celda voltaica es

$$w_{máx} = -nFE \qquad [20.19]$$

La fem de celda, E, es un número positivo para una celda voltaica, de modo que $w_{máx}$ es un número negativo para una celda voltaica. El trabajo realizado *por* un sistema *sobre* su entorno se indica mediante un signo negativo para w. (Sección 5.2) De esta manera, el valor negativo para $w_{máx}$ significa que la celda voltaica realiza trabajo sobre su entorno.

En una celda electrolítica se utiliza una fuente externa de energía para lograr que se lleve a cabo un proceso electroquímico no espontáneo. En este caso ΔG es positivo y E_{celda} es negativo. Para forzar a que se lleve a cabo el proceso, es necesario aplica un potencial externo, E_{ext}, el cual debe ser mayor en magnitud que E_{celda}: $E_{ext} > -E_{celda}$. Por ejemplo, si un proceso no espontáneo tiene $E_{celda} = -0.9$ V, entonces el potencial externo E_{ext} debe ser mayor a 0.9 V para que el proceso se lleve a cabo.

Cuando se aplica un potencial externo E_{ext} a una celda, el entorno realiza trabajo sobre el sistema. La cantidad de trabajo realizado está dada por

$$w = nFE_{ext} \qquad [20.20]$$

A diferencia de la ecuación 20.19, no existe signo menos en la ecuación 20.20. El trabajo calculado en la ecuación 20.20 será un número positivo debido a que su entorno realiza trabajo sobre el sistema. La cantidad n en la ecuación 20.20 es el número de moles de electrones forzados a entrar en el sistema mediante un potencial externo. El producto $n \times F$ es la carga eléctrica total suministrada al sistema por la fuente externa de electricidad.

El trabajo eléctrico se puede expresar en términos de unidades de energía de watt por tiempo. El **watt** (W) es una unidad de potencia eléctrica (es decir, la velocidad de gasto de energía).

$$1\ \text{W} = 1\ \text{J/s}$$

De esta forma, un watt-segundo es un joule. La unidad utilizada por las compañías proveedoras de electricidad es el kilowatt-hora (kWh), la cual es igual a 3.6×10^6 J.

$$1\ \text{kWh} = (1000\ \text{W})(1\ \text{h})\left(\frac{3600\ \text{s}}{1\ \text{h}}\right)\left(\frac{1\ \text{J/s}}{1\ \text{W}}\right) = 3.6 \times 10^6\ \text{J} \qquad [20.21]$$

Mediante estas consideraciones, podemos calcular el trabajo máximo que se puede obtener de las celdas voltaicas y el trabajo mínimo necesario para lograr que se lleven a cabo las reacciones de electrólisis deseadas.

EJERCICIO RESUELTO 20.15 | Cálculo de energía en kilowatt-horas

Calcule el número de kilowatt-horas necesarios para producir 1.0×10^3 kg de aluminio mediante electrólisis de Al^{3+} si se aplica un voltaje de 4.50 V.

SOLUCIÓN

Análisis: Se tiene la masa de Al producida a partir de Al^{3+} y el voltaje aplicado y se pide calcular la energía, en kilowatt-horas necesarios para la reducción.

Estrategia: A partir de la masa de Al, es posible calcular primero el número de moles de Al y luego el número de coulombs necesarios para obtener dicha masa. Luego es posible utilizar la ecuación 20.20, $w = nFE_{ext}$, donde nF es la carga total en coulombs y E_{ext} es el potencial aplicado, 4.50 V.

Resolución: Primero, es necesario calcular nF, el número de coulombs necesarios:

$$\text{Coulombs} = (1.00 \times 10^3 \text{ kg Al})\left(\frac{1000 \text{ g Al}}{1 \text{ kg Al}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol Al}}{27.0 \text{ g Al}}\right)\left(\frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol Al}}\right)\left(\frac{96{,}485 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-}\right)$$

$$= 1.07 \times 10^{10} \text{ C}$$

Ahora, es posible calcular w. Al hacerlo, se deben aplicar varios factores de conversión, incluyendo la ecuación 20.21, la cual da la conversión entre kilowatt-horas y joules:

$$\text{Kilowatt-horas} = (1.07 \times 10^{10} \text{ C})(4.50 \text{ V})\left(\frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C-V}}\right)\left(\frac{1 \text{ kWh}}{3.6 \times 10^6 \text{ J}}\right)$$

$$= 1.34 \times 10^4 \text{ kWh}$$

Comentario: Esta cantidad de energía no incluye la energía utilizada para extraer, transportar y procesar la mena de aluminio, ni para mantener fundido el baño electrolítico durante la electrólisis. Una celda electrolítica típica utilizada para reducir una mena de aluminio a aluminio metálico tiene sólo 40% de eficiencia, con el 60% de energía eléctrica disipada como calor. Por esta razón, se requieren aproximadamente 33 kWh de electricidad para producir 1 kg de aluminio. La industria del aluminio consume cerca del 2% de la energía eléctrica generada en Estados Unidos. Debido a que esta energía se utiliza principalmente para reducir el aluminio, el reciclado de este metal ahorra grandes cantidades de energía.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el número de kilowatt-horas de electricidad requeridos para producir 1.00 kg de Mg a partir de la electrólisis de $MgCl_2$ fundido si se aplica una fem de 5.00 V. Asuma que el proceso es 100% eficiente.
Respuesta: 11.0 kWh.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

La K_{ps} a 298 K del fluoruro de hierro(II) es 2.4×10^{-6}. **(a)** Escriba la media-reacción que genera los productos probables de la reducción de dos electrones del $FeF_2(s)$ en agua. **(b)** Utilice el valor de K_{ps} y el potencial de reducción estándar de $Fe^{2+}(ac)$ para calcular el potencial de reducción estándar para la media-reacción del inciso (a). **(c)** Explique la diferencia en el potencial de reducción para la media-reacción del inciso (a) con el de $Fe^{2+}(ac)$.

SOLUCIÓN

Análisis: Será necesario combinar lo que se sabe respecto a las constantes de equilibrio y la electroquímica para obtener los potenciales de reducción.

Estrategia: Para (a) es necesario determinar cuál ion, Fe^{2+} o F^-, es más probable que se reduzca por 2 electrones y escriba la reacción general para $FeF_2 + 2\text{ e}^- \longrightarrow$? Para (b) es necesario escribir la reacción de K_{ps} y manipularla para obtener $E°$ para la reacción en (a). Para (c) es necesario revisar los resultados de (a) y (b).

Resolución:
(a) El fluoruro de hierro(II) es una sustancia iónica que consta de iones Fe^{2+} y F^-. Se pide predecir en dónde pudieran adicionarse dos electrones a FeF_2. No es posible imaginar la adición de electrones a los iones F^- para formar F^{2-}, por lo que es más probable la reducción de iones Fe^{2+} a Fe(*s*). Por lo tanto se predice la media-reacción

$$FeF_2(s) + 2\text{ e}^- \longrightarrow Fe(s) + 2\text{ F}^-(ac)$$

(b) El valor K_{ps} hace referencia al siguiente equilibrio: (Sección 17.4)

$$FeF_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac) + 2\text{ F}^-(ac) \quad K_{ps} = [Fe^{2+}][F^-]^2 = 2.4 \times 10^{-6}$$

Se pide también el uso del potencial de reducción estándar de Fe^{2+}, cuya media-reacción y voltaje estándar aparecen en el apéndice E:

$$Fe^{2+}(ac) + 2\text{ e}^- \longrightarrow Fe(s) \quad E° = -0.440 \text{ V}$$

Recuerde que de acuerdo con la ley de Hess, es posible adicionar reacciones para obtener la que se desea y es posible adicionar cantidades termodinámicas como ΔH y ΔG para resolver para la entalpía o la energía libre de la reacción deseada. (Sección 5.6) Observe en este caso que si se adiciona la reacción de K_{ps} a la media-reacción de reducción estándar para Fe^{2+}, se obtiene la reacción deseada:

$$\begin{array}{lll} & 1. & FeF_2(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac) \\ & 2. & Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s) \\ \hline \textit{General:} & 3. & FeF_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s) + 2\,F^-(ac) \end{array}$$

La reacción 3 es todavía una media-reacción, de manera que se aprecian los electrones libres.

Si se conoce $\Delta G°$ para las reacciones 1 y 2, es posible sumarlas para obtener $\Delta G°$ para la reacción 3. Recuerde que es posible relacionar $\Delta G°$ a $E°$ por $\Delta G° = -nFE°$ y con K mediante $\Delta G° = -RT \ln K$. Se conoce K para la reacción 1; ésta es la K_{ps}. Se conoce $E°$ para la reacción 2. Por lo tanto es posible calcular $\Delta G°$ para las reacciones 1 y 2.

Reacción 1:

$$\Delta G° = -RT \ln K = -(8.314\ \text{J/K mol})(298\ \text{K}) \ln(2.4 \times 10^{-6}) = 3.21 \times 10^4\ \text{J/mol}$$

Reacción 2:

$$\Delta G° = -nFE° = -(2\ \text{mol})(96{,}485\ \text{C/mol})(-0.440\ \text{J/C}) = 8.49 \times 10^4\ \text{J}$$

(Recuerde que 1 volt es 1 joule por coulomb).

Luego, $\Delta G°$ para la reacción 3, la que se desea es igual a 3.21×10^4 J (para un mol de FeF_2) + 8.49×10^4 J = 1.17×10^5 J. Es posible convertirla fácilmente a $E°$ a partir de la relación $\Delta G° = -nFE°$:

$$1.17 \times 10^5\ \text{J} = -(2\ \text{mol})(96{,}485\ \text{C/mol})\,E°$$

$$E° = -0.606\ \text{J/C} = -0.606\ \text{V}$$

(c) El potencial de reducción estándar para FeF_2(-0.606 V) es más negativo que para el de Fe^{2+} (-0.440 V), lo que indica que la reducción de FeF_2 es un proceso menos favorable. Cuando se reduce FeF_2, no sólo se reducen los iones Fe^{2+} sino también se rompe el sólido iónico. Debido a que se debe superar esta energía adicional, la reducción de FeF_2 es menos favorable que la reducción de Fe^{2+}.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 20.1 Este capítulo se enfoca en la **electroquímica**, la rama de la química que relaciona la electricidad y las reacciones químicas. La electroquímica involucra las reacciones de oxidación-reducción, también llamadas reacciones redox. Estas reacciones implican un cambio en el estado de oxidación de uno o más elementos. En cada reacción de oxidación-reducción una sustancia se oxida (su estado de oxidación o número, aumenta) y una sustancia se reduce (su estado o número de oxidación, disminuye). La sustancia que se oxida se conoce como **agente reductor** o **reductor**, debido a que provoca la reducción de alguna otra sustancia. De manera similar, la sustancia que se reduce se conoce como **agente oxidante** u **oxidante**, debido a que provoca la oxidación de alguna otra sustancia.

Sección 20.2 Una reacción de oxidación-reducción se puede balancear mediante la división de la reacción en dos **medias-reacciones**, una para la oxidación y otra para la reducción. Una media-reacción es una ecuación química balanceada que incluye electrones. En las medias-reacciones de oxidación los electrones están en el lado del producto (derecho) de la reacción; es posible visualizar que estos electrones se transfieren de una sustancia al oxidarse. En las medias-reacciones de reducción los electrones se encuentran en el lado del reactivo (izquierdo) de la reacción. Cada media-reacción se balancea por separado, y se combinan las dos con los coeficientes apropiados para balancear los electrones en cada lado de la ecuación.

Sección 20.3 Una **celda voltaica** (o **galvánica**) utiliza reacciones de oxidación-reducción espontáneas para generar electricidad. Con frecuencia, en una celda voltaica las medias-reacciones de oxidación y de reducción ocurren en compartimientos separados. Cada compartimiento tiene una superficie sólida llamada electrodo, en donde ocurre la media-reacción. Al electrodo en donde ocurre la oxidación se le llama **ánodo**; la reducción ocurre en el **cátodo**. Los electrones que se liberan en el ánodo fluyen a través de un circuito externo (en donde realizan trabajo eléctrico) hacia el cátodo. La neutralidad eléctrica en la disolución se mantiene mediante la migración de iones entre los dos compartimientos a través de un dispositivo como el puente salino.

Sección 20.4 Una celda voltaica genera una **fuerza electromotriz (fem)** que mueve los electrones desde el ánodo hacia el cátodo a través de un circuito externo. El origen de la fem es la diferencia entre la energía potencial eléctrica de los dos electrodos en la celda. A la fem de una celda se le llama **potencial de celda**, E_{celda}, y se mide en volts. Al potencial de celda bajo condiciones estándar se le llama **fem estándar** o **potencial de celda estándar**, y se designa como E°_{celda}.

Es posible asignar un **potencial de reducción estándar**, E°_{rojo}, para una media-reacción individual. Esto se logra al comparar el potencial de la media-reacción con el del **electrodo de hidrógeno estándar (EHE)**; el cual tiene $E^{\circ}_{rojo} = 0$ V por definición y está basado en la siguiente media-reacción:

$$2\,H^+(ac, 1\,M) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g, 1\,atm) \qquad E^{\circ}_{rojo} = 0\,V$$

El potencial de celda estándar de una celda voltaica es la diferencia entre los potenciales de reducción estándar de las medias-reacciones que ocurren en el cátodo y en el ánodo: $E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{rojo}$ (cátodo) $- E^{\circ}_{rojo}$ (ánodo). El valor de E°_{celda} es positivo para una celda voltaica.

Para una media-reacción de reducción, E°_{rojo} es una medida de la tendencia a que la reducción se lleve a cabo; mientras más positivo sea el valor de E°_{rojo}, más grande es la tendencia de la sustancia a reducirse. Así, E°_{rojo} proporciona una medida de la fuerza oxidante de una sustancia. El flúor (F_2) tiene el valor más positivo para E°_{rojo} y es el agente oxidante más fuerte. Las sustancias que son agentes oxidantes fuertes generan productos que son agentes reductores débiles y viceversa.

Sección 20.5 La fem, E, está relacionada con el cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG: $\Delta G = -nFE$, donde n es el número de electrones que se transfieren durante el proceso de oxidación-reducción y F es la *constante de Faraday*, definida como la cantidad de carga eléctrica en una mol de electrones. Esta cantidad de carga es de 1 **faraday** (F): 1 F = 96,485 C/mol. Debido a que E está relacionado con ΔG, el signo de E indica si un proceso de oxidación-reducción es espontáneo: $E > 0$ indica un proceso espontáneo y $E < 0$ indica un proceso no espontáneo. Debido a que ΔG también está relacionada con la constante de equilibrio para una reacción ($\Delta G = -RT \ln K$), es posible relacionar también E con K.

Sección 20.6 La fem de una reacción de oxidación-reducción varía con la temperatura y con las concentraciones de los reactivos y de los productos. La **ecuación de Nernst** relaciona la fem bajo condiciones no estándares con la fem estándar y el cociente de reacción Q:

$$E = E^{\circ} - (RT/nF) \ln Q = E^{\circ} - (0.0592/n) \log Q$$

El factor 0.0592 es válido cuando $T = 298$ K. Una **celda de concentración** es una celda voltaica en la cual la misma media-reacción ocurre tanto en el ánodo como en el cátodo pero con diferentes concentraciones de reactivos en cada compartimiento.

En el equilibrio, $Q = K$ y $E = 0$. Por lo tanto, la fem estándar se relaciona con la constante de equilibrio.

Sección 20.7 Una **batería** es una fuente de energía electroquímica autosuficiente que contiene una o más celdas voltaicas. Las baterías están basadas en una variedad de reacciones de oxidación-reducción diferentes. Se explicaron diversas baterías comunes. La batería de plomo y ácido, la batería de níquel-cadmio, la batería de níquel-hidruro metálico y la batería de ion litio son ejemplos de baterías recargables. La celda alcalina seca común no es recargable. Las **celdas de combustible** son celdas voltaicas que utilizan reacciones de oxidación-reducción en las cuales los reactivos tales como el H_2 tienen que suministrarse de manera continua a la celda para generar voltaje.

Sección 20.8 Los principios electroquímicos nos ayudan a comprender la **corrosión**, las reacciones indeseables de oxidación-reducción en las cuales se ataca a un metal mediante alguna sustancia en su ambiente. La corrosión del hierro en herrumbre es provocada por la presencia de agua y oxígeno, y se acelera mediante la presencia de electrolitos, tales como la sal para los caminos. La protección de un metal al ponerlo en contacto con otro metal que experimenta oxidación con más facilidad se llama **protección catódica**. Por ejemplo, el hierro galvanizado se recubre con una delgada capa de zinc; debido a que el zinc se oxida con mayor facilidad que el hierro, el zinc actúa como un ánodo de sacrificio en la reacción de oxidación-reducción.

Sección 20.9 Una **reacción electrolítica**, la cual se lleva a cabo en una **celda electrolítica**, utiliza una fuente externa de electricidad para llevar a cabo una reacción electroquímica no espontánea. La terminal negativa de una fuente externa se conecta al cátodo de la celda y la terminal positiva al ánodo. El medio que transporta la corriente dentro de una celda electrolítica puede ser tanto una sal fundida como una disolución electrolítica. Por lo general, los productos de la electrólisis se pueden predecir mediante la comparación de los potenciales de reducción asociados con posibles procesos de oxidación y reducción. Los electrodos en una celda electrolítica pueden ser activos, lo que significa que un electrodo puede involucrarse en la reacción electrolítica. Los electrodos activos son importantes en la electrodeposición (galvanoplastia) y en los procesos metalúrgicos.

La cantidad de las sustancias que se forman durante la electrólisis se puede calcular mediante la consideración del número de electrones involucrados en la reacción de oxidación-reducción y la cantidad de carga eléctrica que pasa en la celda. La máxima cantidad de trabajo eléctrico que produce una celda voltaica está dada por el producto de la carga total suministrada, nF, y la fem, E: $w_{máx} = -nFE$. El trabajo realizado en una electrólisis está dado por $w = nFE_{ext}$, donde E_{ext} es el potencial externo aplicado. El **watt** es una unidad de potencia: 1 W = 1 J/s. Con frecuencia el trabajo eléctrico se mide en kilowatt-horas.

HABILIDADES CLAVE

- Identificar la oxidación, la reducción, el agente oxidante, el agente reductor en una ecuación química.
- Completar y balancear las ecuaciones de oxidación-reducción con el método de las medias-reacciones.
- Esquematizar una celda voltaica e identificar su cátodo, ánodo y las direcciones en las que se mueven los electrones y los iones.
- Calcular las fems estándar (potenciales de celda), E°_{celda}, a partir de los potenciales de reducción estándar.

- Utilizar los potenciales de reducción para predecir si una reacción de oxidación-reducción es espontánea.
- Relacionar E°_{celda} con ΔG° y las constantes de equilibrio.
- Calcular la fem bajo condiciones no estándares.
- Describir las reacciones en las celdas electrolíticas.
- Relacionar las cantidades de productos y reactivos en las reacciones de oxidación-reducción a la carga eléctrica.

ECUACIONES CLAVE

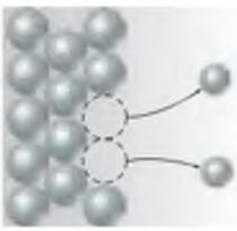
- $E^{\circ}_{celda} = E^{\circ}_{rojo}\,(\text{cátodo}) - E^{\circ}_{rojo}\,(\text{ánodo})$ [20.8] Relación de la fem estándar con los potenciales de reducción estándar de las medias-reacciones de reducción (cátodo) y oxidación (ánodo)
- $\Delta G = -nFE$ [20.11] Relación de la energía libre y la fem
- $E = E^{\circ} - \dfrac{0.0592\ \text{V}}{n}\log Q \quad (T = 298\ \text{K})$ [20.16] La ecuación de Nernst, que expresa el efecto de la concentración en un potencial de celda

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

20.1 En el concepto de Brønsted-Lowry respecto a los ácidos y las bases, las reacciones ácido-base se visualizan como reacciones de transferencia de protones. Mientras más fuerte sea el ácido, más débil es su base conjugada. ¿De qué maneras son análogas las reacciones de oxidación-reducción? [Secciones 20.1 y 20.2]

20.2 Considere la reacción en la figura 20.3. Describa qué sucedería si **(a)** la disolución que contiene es sulfato de cadmio y el metal es zinc, **(b)** la disolución contiene nitrato de plata y el metal es cobre. [Sección 20.3]

20.3 El diagrama siguiente representa una vista molecular de un proceso que ocurre en un electrodo dentro de una celda voltaica.



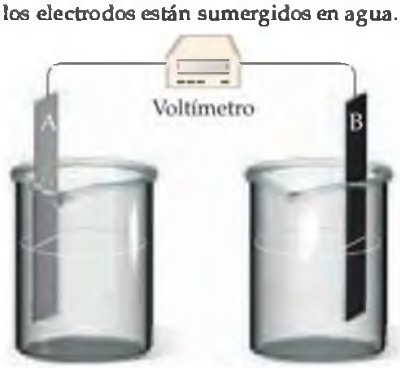
(a) ¿El proceso representa una oxidación o una reducción? **(b)** ¿El electrodo es un ánodo o un cátodo? **(c)** ¿Por qué los átomos en el electrodo están representados por esferas más grandes que los iones en la disolución? [Sección 20.3]

20.4 Suponga que desea construir una celda voltaica que utiliza las siguientes medias-reacciones:

$$A^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow A(s) \quad E^{\circ}_{rojo} = -0.10\ \text{V}$$

$$B^{2+}(ac) + 2\,e^{-} \longrightarrow B(s) \quad E^{\circ}_{rojo} = -1.10\ \text{V}$$

Comienza con la imagen incompleta que aparece abajo, en la cual los electrodos están sumergidos en agua.



(a) ¿Qué adiciones debe hacer a la celda para generar una fem estándar? **(b)** ¿Qué electrodo funciona como el cátodo? **(c)** ¿En qué dirección se mueven los electrones a través de un circuito externo? **(d)** ¿Qué voltaje generará la celda bajo condiciones estándar? [Secciones 20.3 y 20.4]

20.5 ¿En qué parte de la figura 20.14 encontrará **(a)** la especie química que es más fácil de oxidar, y **(b)** la especie química más fácil de reducir? [Sección 20.4]

20.6 Para la reacción genérica $A(ac) + B(ac) \longrightarrow A^{-}(ac) + B^{+}(ac)$ para la cual E° es un número positivo, conteste las siguientes preguntas:

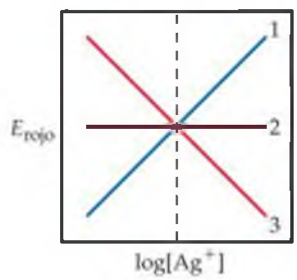
(a) ¿Qué es lo que se oxida y qué es lo que se reduce?

(b) Si usted hace una celda voltaica con esta reacción, ¿qué media-reacción ocurre en el cátodo y qué media-reacción ocurre en el ánodo?

(c) ¿Qué media-reacción en (b) tiene una energía potencial más alta?

(d) ¿Cuál es el signo del cambio de la energía libre para la reacción? [Secciones 20.4 y 20.5]

20.7 Considere la media-reacción $Ag^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Ag(s)$. **(a)** ¿Cuál de las líneas en el diagrama siguiente indica la manera en que el potencial de reducción varía con la concentración de Ag^{+}? **(b)** ¿Cuál es el valor de E_{rojo} cuando $\log[Ag^{+}] = 0$? [Sección 20.6]



20.8 Dibuje una figura genérica de una celda de combustible. ¿Cuál es la diferencia principal entre ésta y una batería, sin importar las reacciones de oxidación-reducción internas? [Sección 20.7]

20.9 ¿De qué manera un recubrimiento de zinc sobre el hierro lo protege de la oxidación no deseada? [Sección 20.8]

20.10 Probablemente haya escuchado que los "antioxidantes" son buenos para su salud. De acuerdo con lo que ha aprendido en este capítulo, ¿qué podría decir acerca de que es un "antioxidante"? [Secciones 20.1 y 20.2]

EJERCICIOS

Reacciones de oxidación-reducción

20.11 (a) ¿Qué significa el término *oxidación*? (b) ¿En qué lado de una media-reacción de oxidación aparecen los electrones? (c) ¿Qué significa el término *oxidante*? (d) ¿Qué significa el término *agente oxidante*?

20.12 (a) ¿Qué significa el término *reducción*? (b) ¿En qué lado de la media-reacción de reducción aparecen los electrones? (c) ¿Qué significa el término *reductor*? (d) ¿Qué significa el término *agente reductor*?

20.13 Indique si cada uno de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa:
(a) Si algo se oxida, formalmente pierde electrones.
(b) Para la reacción $Fe^{3+}(ac) + Co^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Co^{3+}(ac)$, $Fe^{3+}(ac)$ es el agente reductor y $Co^{2+}(ac)$ es el agente oxidante.
(c) Si no existen cambios en el estado de oxidación de los reactivos o de los productos de una reacción en particular, esa reacción no es una reacción de oxidación-reducción.

20.14 Indique si cada una de las afirmaciones siguientes es verdadera o falsa:
(a) Si algo se reduce, formalmente pierde electrones.
(b) Un agente reductor se oxida al reaccionar.
(c) Los agentes oxidantes pueden convertir el CO en CO_2.

20.15 En cada una de las siguientes ecuaciones de oxidación-reducción balanceadas, identifique los elementos que experimentan cambios en el número de oxidación e indique la magnitud del cambio en cada caso.
(a) $I_2O_5(s) + 5\,CO(g) \longrightarrow I_2(s) + 5\,CO_2(g)$
(b) $2\,Hg^{2+}(ac) + N_2H_4(ac) \longrightarrow 2\,Hg(l) + N_2(g) + 4\,H^+(ac)$
(c) $3\,H_2S(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l)$
(d) $Ba^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) + H_2O_2(ac) + 2\,ClO_2(ac) \longrightarrow Ba(ClO_2)_2(s) + 2\,H_2O(l) + O_2(g)$

20.16 Indique si las siguientes ecuaciones balanceadas involucran oxidación-reducción. Si lo hacen, identifique los elementos que experimentan cambios en el número de oxidación.
(a) $PBr_3(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3\,HBr(ac)$
(b) $NaI(ac) + 3\,HOCl(ac) \longrightarrow NaIO_3(ac) + 3\,HCl(ac)$
(c) $3\,SO_2(g) + 2\,HNO_3(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,H_2SO_4(ac) + 2\,NO(g)$
(d) $2\,H_2SO_4(ac) + 2\,NaBr(s) \longrightarrow Br_2(l) + SO_2(g) + Na_2SO_4(ac) + 2\,H_2O(l)$

Balanceo de reacciones de oxidación-reducción

20.17 A 900 °C el vapor de tetracloruro de titanio reacciona con magnesio metálico fundido para formar titanio metálico sólido y cloruro de magnesio fundido. (a) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. (b) ¿Qué se oxida y qué se reduce? (c) ¿Qué sustancia es el reductor y qué sustancia es el oxidante?

20.18 La hidracina (N_2H_4) y el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) forman una mezcla autoexplosiva que se ha utilizado como un propulsor de cohetes. Los productos de la reacción son N_2 y H_2O. (a) Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción. (b) ¿Cuál se oxida y cuál se reduce? ¿Cuál sustancia actúa como agente reductor y cuál como agente oxidante?

20.19 Complete y balancee las siguientes medias-reacciones. En cada caso indique si la media-reacción es una oxidación o una reducción.
(a) $Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac)$ (disolución ácida o básica)
(b) $TiO_2(s) \longrightarrow Ti^{2+}(ac)$ (disolución ácida)
(c) $ClO_3^-(ac) \longrightarrow Cl^-(ac)$ (disolución ácida)
(d) $N_2(g) \longrightarrow NH_4^+(ac)$ (disolución ácida)
(e) $OH^-(ac) \longrightarrow O_2(g)$ (disolución básica)
(f) $SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow SO_4^{2-}(ac)$ (disolución básica)
(g) $N_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$ (disolución básica)

20.20 Complete y balancee las siguientes medias-reacciones. En cada caso indique si la media reacción es una oxidación o una reducción.
(a) $Mo^{3+}(ac) \longrightarrow Mo(s)$ (disolución ácida o básica)
(b) $H_2SO_3(ac) \longrightarrow SO_4^{2-}(ac)$ (disolución ácida)
(c) $NO_3^-(ac) \longrightarrow NO(g)$ (disolución ácida)
(d) $O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ (disolución ácida)
(e) $Mn^{2+}(ac) \longrightarrow MnO_2(s)$ (disolución básica)
(f) $Cr(OH)_3(s) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac)$ (disolución básica)
(g) $O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ (disolución básica)

20.21 Complete y balancee las ecuaciones siguientes, e identifique los agentes oxidante y reductor:
(a) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + I^-(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + IO_3^-(ac)$ (disolución ácida)
(b) $MnO_4^-(ac) + CH_3OH(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + HCO_2H(ac)$ (disolución ácida)
(c) $I_2(s) + OCl^-(ac) \longrightarrow IO_3^-(ac) + Cl^-(ac)$ (disolución ácida)
(d) $As_2O_3(s) + NO_3^-(ac) \longrightarrow H_3AsO_4(ac) + N_2O_3(ac)$ (disolución ácida)
(e) $MnO_4^-(ac) + Br^-(ac) \longrightarrow MnO_2(s) + BrO_3^-(ac)$ (disolución básica)
(f) $Pb(OH)_4^{2-}(ac) + ClO^-(ac) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(ac)$ (disolución básica)

20.22 Complete y balancee las siguientes ecuaciones, e identifique los agentes oxidante y reductor. Recuerde que los átomos de O en el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, tienen un estado de oxidación atípico. ∞ (Tabla 2.5)
(a) $NO_2^-(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + NO_3^-(ac)$ (disolución ácida)
(b) $S(s) + HNO_3(ac) \longrightarrow H_2SO_3(ac) + N_2O(g)$ (disolución ácida)

(c) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + CH_3OH(ac) \longrightarrow HCO_2H(ac) + Cr^{3+}(ac)$ (disolución ácida)

(d) $MnO_4^-(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + Cl_2(ac)$ (disolución ácida)

(e) $NO_2^-(ac) + Al(s) \longrightarrow NH_4^+(ac) + AlO_2^-(ac)$ (disolución básica)

(f) $H_2O_2(ac) + ClO_2(ac) \longrightarrow ClO_2^-(ac) + O_2(g)$ (disolución básica)

Celdas voltaicas

20.23 **(a)** ¿Cuáles son las similitudes y las diferencias entre la figura 20.3 y la figura 20.4? **(b)** ¿Por qué los iones Na^+ son atraídos hacia el compartimiento del cátodo cuando funciona la celda voltaica que aparece en la figura 20.5?

20.24 **(a)** ¿Cuál es la función del disco del vidrio poroso que aparece en la figura 20.4? **(b)** ¿Por qué los iones NO_3^- migran hacia el compartimiento del ánodo al funcionar la celda voltaica que aparece en la figura 20.5?

20.25 Se construye una celda voltaica similar a la que aparece en la figura 20.5. Un compartimiento de electrodo consta de una tira de plata colocada en una disolución de $AgNO_3$, y la otra tiene una tira de hierro colocada en una disolución de $FeCl_2$. La reacción general de la celda es

$$Fe(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

(a) ¿Qué se oxida y qué se reduce? **(b)** Escriba las medias-reacciones que ocurren en los dos compartimientos de los electrodos. **(c)** ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo? **(d)** Indique los signos de los electrodos. **(e)** ¿Fluyen los electrones del electrodo de plata hacia el electrodo de hierro, o viceversa? **(f)** ¿En qué direcciones migran los cationes y los aniones a través de la disolución?

20.26 Se construye una celda voltaica similar como la que aparece en la figura 20.5. Un compartimiento de electrodo consta de una tira de aluminio colocada en una disolución de $Al(NO_3)_3$, y la otra tiene una tira de níquel colocada en una disolución de $NiSO_4$.

$$2\,Al(s) + 3\,Ni^{2+}(ac) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 3\,Ni(s)$$

(a) ¿Qué se oxida y qué se reduce? **(b)** Escriba las medias-reacciones que ocurren en los dos compartimientos de los electrodos. **(c)** ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo? **(d)** Indique los signos de los electrodos. **(e)** ¿Los electrones fluyen del electrodo de aluminio hacia el electrodo de níquel o desde el níquel hacia el aluminio? **(f)** ¿En qué direcciones migran tanto los aniones como los cationes a través de la disolución? Asuma que Al no está recubierto con su óxido.

FEM de celda bajo condiciones estándar

20.27 **(a)** ¿Qué significa el término *fuerza electromotriz*? **(b)** ¿Cuál es la definición del término *volt*? **(c)** ¿Qué significa el término *potencial de celda*?

20.28 **(a)** ¿Cuál electrodo de una celda voltaica, el cátodo o el ánodo, corresponde a una energía potencial mayor para los electrones? **(b)** ¿Cuáles son las unidades del potencial eléctrico?, ¿cómo se relaciona esta unidad con la energía expresada en joules? **(c)** ¿Qué hay de especial respecto al potencial de celda *estándar*?

20.29 **(a)** Escriba la media reacción que ocurre en un electrodo de hidrógeno en una disolución ácida acuosa cuando actúa como el cátodo de una celda voltaica. **(b)** ¿Cuál es el *estándar* respecto al electrodo de hidrógeno estándar? **(c)** ¿Cuál es la función de la laminilla de platino en un electrodo de hidrógeno estándar?

20.30 **(a)** Escriba una media reacción que ocurre en un electrodo de hidrógeno en una disolución ácida acuosa cuando actúa como el ánodo de una celda voltaica. **(b)** El electrodo de platino en un electrodo de hidrógeno estándar está especialmente preparado para tener un área superficial grande. ¿Por qué es esto tan importante? **(c)** Esquematice el electrodo de hidrógeno estándar.

20.31 **(a)** ¿Qué es un *potencial de reducción estándar*? **(b)** ¿Cuál es el potencial de reducción estándar de un electrodo de hidrógeno estándar?

20.32 **(a)** ¿Por qué es imposible medir el potencial de reducción estándar de una media-reacción individual? **(b)** Describa la manera en que es posible determinar el potencial de reducción estándar de una media-reacción.

20.33 Una celda voltaica que utiliza la reacción

$$Tl^{3+}(ac) + 2\,Cr^{2+}(ac) \longrightarrow Tl^+(ac) + 2\,Cr^{3+}(ac)$$

tiene un potencial de celda estándar registrado de +1.19 V. **(a)** Escriba las dos medias-reacciones. **(b)** Mediante los datos del apéndice E, determine E°_{red} para la reducción de $Tl^{3+}(ac)$ a $Tl^+(ac)$. **(c)** Esquematice la celda voltaica, señale el ánodo y el cátodo, e indique la dirección del flujo de electrones.

20.34 Una celda voltaica que utiliza la reacción

$$PdCl_4^{2-}(ac) + Cd(s) \longrightarrow Pd(s) + 4\,Cl^-(ac) + Cd^{2+}(ac)$$

tiene un potencial estándar de celda registrado de +1.03 V. **(a)** Escriba las dos medias-reacciones. **(b)** Con los datos en el apéndice E, determine E°_{red} para la reacción que tiene que ver con el Pd. **(c)** Esquematice la celda voltaica, señale el ánodo y el cátodo, e indique la dirección del flujo de electrones.

20.35 Con los potenciales de reducción estándar (apéndice E), calcule la fem estándar para cada una de las siguientes reacciones:

(a) $Cl_2(g) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,Cl^-(ac) + I_2(s)$

(b) $Ni(s) + 2\,Ce^{4+}(ac) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,Ce^{3+}(ac)$

(c) $Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(ac) \longrightarrow 3\,Fe^{2+}(ac)$

(d) $2\,Al^{3+}(ac) + 3\,Ca(s) \longrightarrow 2\,Al(s) + 3\,Ca^{2+}(ac)$

20.36 Con los datos del apéndice E, calcule la fem estándar de cada una de las siguientes reacciones:

(a) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,F^-(ac)$

(b) $Cu^{2+}(ac) + Ca(s) \longrightarrow Cu(s) + Ca^{2+}(ac)$

(c) $3\,Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Fe(s) + 2\,Fe^{3+}(ac)$

(d) $Hg_2^{2+}(ac) + 2\,Cu^+(ac) \longrightarrow 2\,Hg(l) + 2\,Cu^{2+}(ac)$

20.37 En el apéndice E aparecen los potenciales de reducción estándar de las siguientes medias-reacciones:

$$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$
$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$
$$Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$$
$$Cr^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Cr(s)$$

(a) Determine qué combinación de estas reacciones de media-celda origina la reacción de la celda con la fem de celda positiva más grande y calcule este valor. (b) Determine qué combinación de estas reacciones de media-celda origina la reacción de la celda con la fem de celda positiva más pequeña y calcule el valor.

20.38 Dadas las siguientes medias-reacciones y los potenciales de reducción estándar asociados:

$$AuBr_4^-(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) + 4\,Br^-(ac) \quad E^\circ_{rojo} = -0.858\text{ V}$$

$$Eu^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Eu^{2+}(ac) \quad E^\circ_{rojo} = -0.43\text{ V}$$

$$IO^-(ac) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow I^-(ac) + 2\,OH^-(ac) \quad E^\circ_{rojo} = +0.49\text{ V}$$

$$Sn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s) \quad E^\circ_{rojo} = -0.14\text{ V}$$

(a) Escriba la reacción de celda para la combinación de estas reacciones de media-celda que originan la fem de celda positiva más grande y calcule su valor. (b) Escriba la reacción de celda para la combinación de las reacciones de media-celda que originan la fem de celda positiva más pequeña y calcule su valor.

20.39 Una disolución de $Cu(NO_3)_2$ 1 *M* se coloca en una vaso de precipitados con una tira de metal Cu. Una disolución de $SnSO_4$ 1 *M* se coloca en un segundo vaso con una tira de metal Sn. Se coloca un puente salino entre los dos vasos, y mediante alambres se conectan los dos electrodos metálicos a un voltímetro. **(a)** ¿Cuál electrodo actúa como el ánodo y cuál como el cátodo? **(b)** ¿Cuál electrodo gana masa y cuál pierde masa al llevarse a cabo la reacción de celda? **(c)** Escriba la ecuación para la reacción general de la celda. **(d)** ¿Cuál es la fem generada por la celda bajo condiciones estándar?

20.40 Una celda voltaica consta de una tira de metal cadmio en una disolución de $Cd(NO_3)_2$ en un vaso de precipitados, y en el otro vaso se sumerge un electrodo de platino en una disolución de NaCl con Cl_2 gaseoso burbujeando alrededor del electrodo. Un puente salino conecta los dos vasos. **(a)** ¿Cuál electrodo actúa como el ánodo y cuál electrodo actúa como el cátodo? **(b)** ¿El electrodo de Cd gana o pierde masa al llevarse a cabo la reacción de celda? **(c)** Escriba la ecuación para la reacción general de celda. **(d)** ¿Cuál es la fem generada por la celda bajo condiciones estándar?

Fuerzas de los agentes oxidante y reductor

20.41 De cada uno de los siguientes pares de sustancias, utilice los datos del apéndice E para elegir el que sea el agente reductor más fuerte:
(a) $Fe(s)$ o $Mg(s)$
(b) $Ca(s)$ o $Al(s)$
(c) H_2(*g*, disolución ácida) o $H_2S(g)$
(d) $H_2SO_3(ac)$ o $H_2C_2O_4(ac)$

20.42 Para cada uno de los siguientes pares de sustancias, utilice los datos del apéndice E para elegir el que tiene el agente oxidante más fuerte:
(a) $Cl_2(g)$ o $Br_2(l)$
(b) $Zn^{2+}(ac)$ o $Cd^{2+}(ac)$
(c) $BrO_3^-(ac)$ o $IO_3^-(ac)$
(d) $H_2O_2(ac)$ o $O_3(g)$

20.43 Con los datos en el apéndice E, determine si cada una de las siguientes sustancias es más probable que funcione como un oxidante o un reductor: **(a)** $Cl_2(g)$, **(b)** MnO_4^-(*ac*, disolución ácida), **(c)** $Ba(s)$, **(d)** $Zn(s)$.

20.44 ¿Cada una de las siguientes sustancias podría funcionar como un oxidante o un reductor?: **(a)** $Ce^{3+}(ac)$, **(b)** $Ca(s)$, **(c)** $ClO_3^-(ac)$, **(d)** $N_2O_5(g)$.

20.45 **(a)** Asumiendo las condiciones estándares, clasifique las sustancias siguientes en orden de fuerza creciente como agentes oxidantes en una disolución ácida: $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2, Cu^{2+}, Cl_2, O_2. **(b)** Clasifique las sustancias siguientes en orden de fuerza creciente como agentes reductores en una disolución ácida: Zn, I^-, Sn^{2+}, H_2O_2, Al.

20.46 De acuerdo con los datos del apéndice E, **(a)** ¿cuál de las sustancias siguientes es el agente oxidante más fuerte y cuál es el más débil en una disolución ácida: Ce^{4+}, Br_2, H_2O_2, Zn? **(b)** ¿Cuál de las sustancias siguientes es el agente reductor más fuerte, y cuál es el más débil en una disolución ácida: F^-, Zn, $N_2H_5^+$, I_2, NO?

20.47 El potencial de reducción estándar para la reducción de $Eu^{3+}(ac)$ a $Eu^{2+}(ac)$ es de −0.43 V. Utilizando el apéndice E, ¿cuál de las siguientes sustancias es capaz de reducir $Eu^{3+}(ac)$ a $Eu^{2+}(ac)$ bajo condiciones estándar: Al, Co, H_2O_2, $N_2H_5^+$, $H_2C_2O_4$?

20.48 El potencial de reducción estándar para la reducción de $RuO_4^-(ac)$ a $RuO_4^{2-}(ac)$ es de +0.59 V. Utilizando el apéndice E, ¿cuál de las siguientes sustancias puede oxidar $RuO_4^{2-}(ac)$ a $RuO_4^-(ac)$ bajo condiciones estándar: $Br_2(l)$, $BrO_3^-(ac)$, $Mn^{2+}(ac)$, $O_2(g)$, $Sn^{2+}(ac)$?

Energía libre y reacciones de oxidación-reducción

20.49 Dadas las siguientes medias-reacciones de reducción:

$$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac) \quad E^\circ_{rojo} = +0.77\text{ V}$$

$$S_2O_6^{2-}(ac) + 4\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2SO_3(ac) \quad E^\circ_{rojo} = +0.60\text{ V}$$

$$N_2O(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow N_2(g) + H_2O(l) \quad E^\circ_{rojo} = -1.77\text{ V}$$

$$VO_2^+(ac) + 2\,H^+(ac) + e^- \longrightarrow VO^{2+}(ac) + H_2O(l) \quad E^\circ_{rojo} = +1.00\text{ V}$$

(a) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación de $Fe^{2+}(ac)$ por $S_2O_6^{2-}(ac)$, por $N_2O(ac)$ y por $VO_2^+(ac)$. **(b)** Calcule el ΔG° para cada reacción a 298 K. **(c)** Calcule la constante de equilibrio *K* para cada reacción a 298 K.

20.50 Para cada una de las siguiente reacciones, escriba una ecuación balanceada, calcule la fem estándar, calcule ΔG° a 298 K y calcule la constante de equilibrio a 298 K. **(a)** Ion yoduro acuoso se oxida a $I_2(s)$ por $Hg_2^{2+}(ac)$. **(b)** En una disolución ácida, el ion cobre(I) se oxida a cobre(II) por el ion nitrato. **(c)** En una disolución básica, el $Cr(OH)_3(s)$ se oxida a $CrO_4^{2-}(ac)$ por $ClO^-(ac)$.

20.51 Si la constante de equilibrio de una reacción redox de dos electrones a 298 K es 1.5×10^{-4}, calcule el $\Delta G°$ y $E°_{celda}$ correspondientes.

20.52 Si la constante de equilibrio de una reacción redox de un electrón a 298 K es 8.7×10^4, calcule el $\Delta G°$ y $E°_{celda}$ correspondientes.

20.53 Utilice los potenciales de reducción estándar que aparecen en el apéndice E para calcular la constante de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones a 298 K:

(a) $Fe(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + Ni(s)$

(b) $Co(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Co^{2+}(ac) + H_2(g)$

(c) $10\,Br^-(ac) + 2\,MnO_4^-(ac) + 16\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(ac) + 8\,H_2O(l) + 5\,Br_2(l)$

20.54 Utilizando los potenciales de reducción estándar que aparecen en el apéndice E, calcule la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones a 298 K:

(a) $Cu(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$

(b) $3\,Ce^{4+}(ac) + Bi(s) + H_2O(l) \longrightarrow 3\,Ce^{3+}(ac) + BiO^+(ac) + 2\,H^+(ac)$

(c) $N_2H_5{}^+(ac) + 4\,Fe(CN)_6{}^{3-}(ac) \longrightarrow N_2(g) + 5\,H^+(ac) + 4\,Fe(CN)_6{}^{4-}(ac)$

20.55 Una celda tiene una fem estándar de +0.177 V a 298 K. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio para la reacción de celda **(a)** si $n = 1$, **(b)** si $n = 2$ y **(c)** si $n = 3$?

20.56 A 298 K una reacción de celda tiene una fem estándar de +0.17 V. La constante de equilibrio de la reacción de celda es 5.5×10^5. ¿Cuál es el valor de n para la reacción de celda?

FEM de celda bajo condiciones no estándar

20.57 **(a)** ¿Bajo qué circunstancias es aplicable la ecuación de Nernst? **(b)** ¿Cuál es el valor numérico del cociente de reacción, Q, bajo condiciones estándar? **(c)** ¿Qué ocurre con la fem de una celda si las concentraciones de los reactivos aumentan?

20.58 **(a)** Se construye una celda voltaica con todos los reactivos y productos en sus estados estándar. ¿Esta condición se mantendrá cuando la celda funcione? Explique su respuesta. **(b)** ¿La ecuación de Nernst puede utilizarse a temperaturas distintas a la ambiente? Explique su respuesta. **(c)** ¿Qué ocurre con la fem de una celda si las concentraciones de los productos aumentan?

20.59 ¿Cuál es el efecto sobre la fem de la celda que aparece en la figura 20.11, la cual tiene la reacción general $Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$, de cada uno de los siguientes cambios? **(a)** La presión del H_2 gaseoso aumenta en el compartimiento del cátodo. **(b)** Se agrega nitrato de zinc al compartimiento del ánodo. **(c)** Se agrega hidróxido de sodio al compartimiento del cátodo, con lo que disminuye $[H^+]$. **(d)** Se duplica el área superficial del ánodo.

20.60 Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción:

$$Al(s) + 3\,Ag^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3\,Ag(s)$$

¿Cuál es el efecto sobre la fem de la celda de cada uno de los siguientes cambios? **(a)** Se agrega agua al compartimiento del ánodo, con lo que se diluye la disolución. **(b)** Aumenta el tamaño del electrodo de aluminio. **(c)** Se agrega una disolución de $AgNO_3$ al compartimiento del cátodo, lo que aumenta la cantidad de Ag^+, pero no cambia su concentración. **(d)** Se agrega HCl a la disolución de $AgNO_3$, por lo que precipita algo de Ag^+ como AgCl.

20.61 Se construye una celda voltaica que utiliza la siguiente reacción y funciona a 298 K:

$$Zn(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Ni(s)$$

(a) ¿Cuál es la fem de esta celda bajo condiciones estándar? **(b)** ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[Ni^{2+}] = 3.00\,M$ y $[Zn^{2+}] = 0.100\,M$? **(c)** ¿Cuál es la fem de la celda cuando $[Ni^{2+}] = 0.200\,M$ y $[Zn^{2+}] = 0.900\,M$?

20.62 Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción y funciona a 298 K:

$$3\,Ce^{4+}(ac) + Cr(s) \longrightarrow 3\,Ce^{3+}(ac) + Cr^{3+}(ac)$$

(a) ¿Cuál es la fem de esta celda bajo condiciones estándar? **(b)** ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[Ce^{4+}] = 3.00\,M$, $[Ce^{3+}] = 0.10\,M$ y $[Cr^{3+}] = 0.010\,M$? **(c)** ¿Cuál es la fem de la celda cuando $[Ce^{4+}] = 0.10\,M$, $[Ce^{3+}] = 1.75\,M$ y $[Cr^{3+}] = 2.5\,M$?

20.63 Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción:

$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

(a) ¿Cuál es la fem de esta celda bajo condiciones estándar? **(b)** ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[Fe^{2+}] = 1.3\,M$, $[Fe^{3+}] = 0.010\,M$, $P_{O_2} = 0.50$ atm y el pH de la disolución en el compartimiento del cátodo es 3.50?

20.64 Una celda voltaica utiliza la siguiente reacción:

$$2\,Fe^{3+}(ac) + H_2(g) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) + 2\,H^+(ac)$$

(a) ¿Cuál es la fem de esta celda bajo condiciones estándar? **(b)** ¿Cuál es la fem de esta celda cuando $[Fe^{3+}] = 2.50\,M$, $P_{H_2} = 0.85$ atm, $[Fe^{2+}] = 0.0010\,M$ y el pH en ambos compartimientos es 5.00?

20.65 Se construye una celda voltaica con dos electrodos Zn^{2+}-Zn. Los dos compartimientos de celda tienen una $[Zn^{2+}] = 1.8\,M$ y $[Zn^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2}\,M$, respectivamente. **(a)** ¿Qué electrodo es el ánodo de la celda? **(b)** ¿Cuál es la fem estándar de la celda? **(c)** ¿Cuál es la fem de la celda para las concentraciones dadas? **(d)** Para cada electrodo prediga si $[Zn^{2+}]$ aumentará, disminuirá o permanecerá igual a medida que funciona la celda.

20.66 Se construye una celda con dos electrodos plata-cloruro de plata, cada uno de los cuales se basa en la siguiente media-reacción:

$$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$$

Los dos compartimientos de la celda tienen una $[Cl^-] = 0.0150\,M$ y $[Cl^-] = 2.55\,M$, respectivamente. **(a)** ¿Cuál electrodo es el cátodo de la celda? **(b)** ¿Cuál es la fem estándar de la celda? **(c)** ¿Cuál es la fem de la celda para las concentraciones dadas? **(d)** Para cada electrodo, prediga si $[Cl^-]$ aumentará, disminuirá o permanecerá igual cuando funcione la celda.

20.67 La celda de la figura 20.11 podría utilizarse para proporcionar una medida del pH en el compartimiento del cátodo. Calcule el pH de la disolución en el compartimiento del cátodo si la fem de la celda a 298 K resulta ser +0.684 V cuando $[Zn^{2+}] = 0.30\,M$ y $P_{H_2} = 0.90$ atm.

20.68 Se construye una celda voltaica que se basa en la siguiente reacción:

$$Sn^{2+}(ac) + Pb(s) \longrightarrow Sn(s) + Pb^{2+}(ac)$$

(a) Si la concentración del Sn^{2+} en el compartimiento del cátodo es 1.00 *M* y la celda genera una fem de +0.22 V, ¿cuál es la concentración del Pb^{2+} en el compartimiento del ánodo? **(b)** Si el compartimiento del ánodo contiene $[SO_4^{2-}] = 1.00\,M$ en equilibrio con $PbSO_4(s)$, ¿cuál es la K_{ps} del $PbSO_4$?

Baterías y celdas de combustible

20.69 **(a)** ¿Qué ocurre con la fem de una batería cuando se utiliza?, ¿por qué ocurre esto? **(b)** Las batería alcalinas de tamaño AA y D son baterías de 1.5 V que se basan en las mismas reacciones de electrodo. ¿Cuál es la principal diferencia entre las dos baterías?, ¿qué característica de rendimiento se ve más afectada por esta diferencia?

20.70 **(a)** Sugiera una explicación de por qué se necesita agua líquida en una batería alcalina. **(b)** ¿Cuál es la ventaja de utilizar reactivos altamente concentrados o sólidos en una celda voltaica?

20.71 Durante un periodo de descarga de una batería de plomo y ácido, 402 g de Pb del ánodo se convierten en $PbSO_4(s)$. ¿Qué masa de $PbO_2(s)$ se reduce en el cátodo durante este mismo periodo?

20.72 Durante la descarga de una batería alcalina, 4.50 g de Zn se consumen en el ánodo de la batería. ¿Qué masa de MnO_2 se reduce en el cátodo durante esta descarga?

20.73 Los marcapasos cardiacos con frecuencia funcionan con baterías de "botón" de litio-cromato de plata. La reacción general de la celda es:

$$2\,Li(s) + Ag_2CrO_4(s) \longrightarrow Li_2CrO_4(s) + 2\,Ag(s)$$

(a) El litio metálico es el reactivo de uno de los electrodos de la batería. ¿Corresponde al ánodo o al cátodo? **(b)** Del apéndice E, elija las dos medias-reacciones que *más se aproximen* a las reacciones que ocurren en la batería. ¿Qué fem estándar generaría una celda voltaica que se basara en estas medias-reacciones? **(c)** La batería genera una fem de +3.5 V. ¿Qué tan cercano es este valor al que calculó en el inciso (b)? **(d)** Calcule la fem que se generaría a la temperatura corporal, 37 °C. ¿Cómo se compara ésta con la fem que calculó en el inciso (b)?

20.74 Las baterías de celdas secas de óxido de mercurio se utilizan con frecuencia en donde se necesita una alta densidad de energía, como en los relojes y las cámaras. Las dos medias-reacciones que ocurren en la batería son

$$HgO(s) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(l) + 2\,OH^-(ac)$$
$$Zn(s) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2\,e^-$$

(a) Escriba la reacción de celda general. **(b)** El valor de E°_{red} para la reacción del cátodo es +0.098 V. El potencial general de celda es +1.35 V. Suponiendo que ambas medias-celdas operan bajo condiciones estándar, ¿cuál es el potencial de reducción estándar para la reacción del ánodo? **(c)** ¿Por qué el potencial de la reacción del ánodo es diferente del que se esperaría si la reacción ocurriera en un medio ácido?

20.75 **(a)** Suponga que una batería alcalina se fabricó con cadmio metálico en lugar de zinc. ¿Qué efecto tendría esto sobre la fem de la celda? **(b)** ¿Qué ventaja ambiental se generaría con el uso de baterías de níquel y un hidruro metálico sobre las baterías níquel-cadmio?

20.76 **(a)** Las baterías no recargables de litio utilizadas en la fotografía utilizan litio metálico como ánodo. ¿Qué ventajas podrían realizarse si se utilizara litio en lugar de zinc, cadmio, plomo o níquel? **(b)** Las baterías recargables de ion litio no utilizan litio metálico como material del electrodo. Sin embargo, aún tiene una ventaja importante sobre las baterías basadas en níquel. Sugiera una explicación.

20.77 La celda de combustible hidrógeno-oxígeno tiene una fem estándar de 1.23 V. ¿Qué ventajas y desventajas existen en el uso de este dispositivo como una fuente de energía, comparado con una batería alcalina de 1.55 V?

20.78 **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre una batería y una celda de combustible? **(b)** ¿El "combustible" de una celda de combustible puede ser un sólido? Explique su respuesta.

Corrosión

20.79 **(a)** Escriba las reacciones del ánodo y cátodo que ocasionan la corrosión del hierro metálico a hierro(II) acuoso. **(b)** Escriba las medias-reacciones balanceadas involucradas en la oxidación del aire del $Fe^{2+}(ac)$ a $Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$.

20.80 **(a)** Basándose en los potenciales de reducción estándar, ¿esperaría que el cobre metálico se oxidara bajo condiciones estándar en presencia de iones de oxígeno e hidrógeno? **(b)** Cuando se restauró la Estatua de la Libertad, se colocaron separadores de teflón entre la estructura de hierro y el cobre metálico de la superficie de la estatua. ¿Qué función desempeñan estos separadores?

20.81 **(a)** El magnesio metálico se utiliza como ánodo de sacrificio para proteger de la corrosión a las tuberías subterráneas. ¿Por qué nos referimos al magnesio como "ánodo de sacrificio"? **(b)** Consulte el apéndice E y sugiera con qué material podrían fabricarse las tuberías subterráneas para que el magnesio fuera un ánodo de sacrificio útil.

20.82 En un objeto de hierro se deposita una capa de cobalto para protegerlo de la corrosión. ¿El cobalto protege al hierro mediante una protección catódica? Explique su respuesta.

20.83 El manual de un plomero indica que una tubería de latón no debe conectarse directamente con tuberías de acero galvanizado, debido a que las reacciones electroquímicas entre los dos metales ocasionará corrosión. El manual recomienda que mejor utilice una junta aislada para conectarlas. El latón es una mezcla de cobre y zinc. ¿Qué reacciones espontáneas redox podría ocasionar la corrosión? Justifique su respuesta con cálculos de fem estándar.

20.84 El manual de un plomero indica que una tubería de cobre no debe conectarse directamente con una tubería de acero, debido a que las reacciones electroquímicas entre los dos metales ocasionará corrosión. El manual recomienda mejor utilizar una junta aislada para conectarlas. ¿Qué reacciones redox espontáneas podría ocasionar la corrosión? Justifique su respuesta con cálculos de fem estándar.

Electrólisis; trabajo eléctrico

20.85 (a) ¿Qué es la *electrólisis*? (b) ¿Las reacciones de electrólisis son termodinámicamente espontáneas? Explique su respuesta. (c) ¿Qué proceso ocurre en el ánodo durante la electrólisis de NaCl fundido?

20.86 (a) ¿Qué es una *celda electrolítica*? (b) La terminal negativa de una fuente de voltaje se conecta a un electrodo de una celda electrolítica. ¿Es el electrodo el ánodo o el cátodo de la celda? Explique su respuesta. (c) La electrólisis del agua con frecuencia se lleva a cabo agregando una pequeña cantidad de ácido sulfúrico al agua. ¿Cuál es la función del ácido sulfúrico?

20.87 (a) La electrólisis de una disolución de Cr^{3+} (ac) se lleva a cabo utilizando una corriente de 7.60 A. ¿Qué masa de Cr(s) se habrá depositado después de 2.00 días? (b) ¿Qué amperaje se necesita para que se depositen 0.250 mol de Cr a partir de una disolución de Cr^{3+} en un periodo de 8.00 h?

20.88 Se puede obtener magnesio metálico por medio de la electrólisis de $MgCl_2$ fundido. (a) ¿Qué masa de Mg se forma al pasar una corriente de 4.55 A a través de $MgCl_2$ fundido, durante 3.50 días? (b) ¿Cuántos minutos se necesitan para que se depositen 10.00 g de Mg a partir de $MgCl_2$ fundido, utilizando una corriente de 3.50 A?

20.89 Una celda voltaica se basa en la reacción

$$Sn(s) + I_2(s) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + 2\,I^-(ac)$$

Bajo condiciones estándar, ¿cuál es el trabajo eléctrico máximo, en joules, que la celda puede realizar si se consumen 75.0 g de Sn?

20.90 Considere la celda voltaica que aparece en la figura 20.5, la cual se basa en la reacción de celda

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

En condiciones estándar, ¿cuál es el trabajo eléctrico máximo, en joules, que la celda puede realizar si se depositan 50.0 g de cobre?

20.91 (a) Calcule la masa de Li que se forma por la electrólisis de LiCl fundido, por medio de una corriente de 7.5×10^4 A que fluyen por un periodo de 24 h. Suponga que la celda electrolítica es 85% eficiente. (b) ¿Cuál es el requerimiento de energía para esta electrólisis por mol de Li formado si la fem aplicada es de +7.5 V?

20.92 El calcio elemental se produce por la electrólisis de $CaCl_2$ fundido. (a) ¿Qué masa de calcio puede producirse mediante este proceso si se aplica una corriente de 7.5×10^3 A durante 48 h? Suponga que la celda electrolítica tiene una eficiencia del 68%. (b) ¿Cuál es el requerimiento de energía total para esta electrólisis si la fem aplicada es de +5.00 V?

EJERCICIOS ADICIONALES

20.93 Una reacción de *desproporción* es una reacción de oxidación-reducción en la que la misma sustancia se oxida y se reduce. Complete y balancee las siguientes reacciones de desproporción:

(a) $Ni^+(ac) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + Ni(s)$ (disolución ácida)

(b) $MnO_4^{\ 2-}(ac) \longrightarrow MnO_4^-(ac) + MnO_2(s)$ (disolución ácida)

(c) $H_2SO_3(ac) \longrightarrow S(s) + HSO_4^-(ac)$ (disolución ácida)

(d) $Cl_2(ac) \longrightarrow Cl^-(ac) + ClO^-(ac)$ (disolución básica)

20.94 Esta reacción de oxidación-reducción en disolución ácida es espontánea:

$$5\,Fe^{2+}(ac) + MnO_4^-(ac) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow 5\,Fe^{3+}(ac) + Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$$

Una disolución que contiene $KMnO_4$ y H_2SO_4 se vierte en un vaso de precipitados, y una disolución de $FeSO_4$ se vierte en otro. Se utiliza un puente salino para unir los vasos de precipitados. En cada disolución se coloca una laminilla de platino, y un alambre que pasa a través de un voltímetro conecta las dos disoluciones. (a) Esquematice la celda, indicando el ánodo y el cátodo, la dirección del movimiento de los electrones a través del circuito externo y la dirección de la migraciones de los iones a través de las disoluciones. (b) Esquematice el proceso que ocurre en el nivel atómico en la superficie del ánodo. (c) Calcule la fem de la celda bajo condiciones estándar. (d) Calcule la fem de la celda a 298 K cuando las concentraciones son las siguientes: pH = 0.0, $[Fe^{2+}] = 0.10\,M$, $[MnO_4^-] = 1.50\,M$, $[Fe^{3+}] = 2.5 \times 10^{-4}\,M$, $[Mn^{2+}] = 0.001\,M$.

20.95 Una forma abreviada común para representar una celda voltaica es presentar sus componentes de la siguiente forma:
ánodo | disoln. en el ánodo || disoln. en el cátodo | cátodo

Una doble línea vertical representa un puente salino o una barrera porosa. Una sola línea vertical representa un cambio de fase, por ejemplo de sólido a disolución. (a) Escriba las medias-reacciones y la reacción general de la celda representada por $Fe|Fe^{2+}||Ag^+|Ag$; esquematice la celda. (b) Escriba las medias-reacciones y la reacción general de la celda representada por $Zn|Zn^{2+}||H^+|H_2$; esquematice la celda. (c) Utilizando la notación que acabamos de describir, represente una celda basada en la siguiente reacción:

$$ClO_3^-(ac) + 3\,Cu(s) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow Cl^-(ac) + 3\,Cu^{2+}(ac) + 3\,H_2O(l)$$

El Pt se utiliza como electrodo inerte en contacto con el ClO_3^- y el Cl^-. Esquematice la celda.

20.96 Prediga si las siguientes reacciones serán espontáneas en disolución ácida bajo condiciones estándar: (a) la oxidación de Sn a Sn^{2+} mediante I_2 (para formar I^-), (b) la reducción del Ni^{2+} a Ni mediante I^- (para formar I_2), (c) la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} mediante H_2O_2, (d) la reducción del Cu^{2+} a Cu mediante Sn^{2+} (para formar Sn^{4+}).

[20.97] El oro existe en dos estados de oxidación positivos comunes, +1 y +3. Los potenciales de reducción estándar de estos estados de oxidación son

$$Au^+(ac) + e^- \longrightarrow Au(s) \quad E^\circ_{rojo} = +1.69\text{ V}$$
$$Au^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) \quad E^\circ_{rojo} = +1.50\text{ V}$$

(a) ¿Puede utilizar estos datos para explicar por qué el oro no se empaña en el aire? (b) Sugiera varias sustancias que deben ser agentes oxidantes lo suficientemente fuertes para oxidar el oro metálico. (c) Los mineros obtienen oro remojando menas que contienen oro en disoluciones acuosas de cianuro de sodio. En la disolución acuosa se forma un ion complejo de oro muy soluble, debido a la reacción redox

$$4\,Au(s) + 8\,NaCN(ac) + 2\,H_2O(l) + O_2(g) \longrightarrow 4\,Na[Au(CN)_2](ac) + 4\,NaOH(ac)$$

¿Cuál se oxida y cuál se reduce en esta reacción? **(d)** Los mineros que extraen oro después hacen reaccionar la disolución producto acuosa básica del inciso (c) con polvo de Zn para obtener oro metálico. Escriba una reacción redox balanceada para este proceso. ¿Cuál se oxida y cuál se reduce?

20.98 Dos características importantes de las celdas voltaicas son sus potenciales de celda y la carga total que pueden producir. ¿Cuáles de estas características dependen de la cantidad de reactivos en la celda, y cuáles dependen de su concentración?

20.99 Se construye una celda voltaica a partir de una media-celda de $Ni^{2+}(ac)$-$Ni(s)$ y de una media-celda de $Ag^{+}(ac)$-$Ag(s)$. La concentración inicial de $Ni^{2+}(ac)$ en la media-celda de Ni^{2+}-Ni es $[Ni^{2+}] = 0.0100\ M$. El voltaje de celda inicial es +1.12 V. **(a)** Utilizando los datos de la tabla 20.1, calcule la fem estándar de esta celda voltaica. **(b)** ¿La concentración de $Ni^{2+}(ac)$ aumentará o disminuirá cuando la celda opere? **(c)** ¿Cuál es la concentración inicial de $Ag^{+}(ac)$ en la media-celda Ag^{+}-Ag?

[20.100] Se construye una celda voltaica que utiliza las siguientes medias-reacciones:

$$Cu^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Cu(s)$$
$$I_2(s) + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,I^{-}(ac)$$

La celda opera a 298 K con $[Cu^{+}] = 0.25\ M$ y $[I^{-}] = 3.5\ M$. **(a)** Determine E para la celda con estas concentraciones. **(b)** ¿Qué electrodo es el ánodo de la celda? **(c)** ¿La respuesta al inciso (b) sería la misma si la celda operara bajo condiciones estándar? **(d)** ¿Si $[Cu^{+}]$ fuera igual a 0.15 M, a qué concentración de I^{-} la celda tendría un potencial de cero?

20.101 Deduzca una ecuación que relacione directamente la fem estándar de una reacción redox con su constante de equilibrio.

20.102 Utilizando los datos del apéndice E, calcule la constante de equilibrio para la desproporción del ion cobre(I) a temperatura ambiente: $2\,Cu^{+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Cu(s)$

20.103 **(a)** Escriba las reacciones para la carga y descarga de una batería recargable de níquel-cadmio. **(b)** Dados los siguientes potenciales de reducción, calcule la fem estándar de la celda:

$$Cd(OH)_2(s) + 2\,e^{-} \longrightarrow Cd(s) + 2\,OH^{-}(ac) \qquad E^{\circ}_{rojo} = -0.76\ V$$
$$NiO(OH)(s) + H_2O(l) + e^{-} \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^{-}(ac) \qquad E^{\circ}_{rojo} = +0.49\ V$$

(c) Una celda voltaica nicad típica genera una fem de +1.30 V. ¿Por qué hay una diferencia entre este valor y el que calculó en el inciso (b)? **(d)** Calcule la constante de equilibrio para la reacción general de nicad basándose en este valor típico de fem.

20.104 La capacidad de las baterías como la típica batería alcalina AA se expresa en unidades de miliamper-hora (mAh). Una batería alcalina "AA" produce una capacidad nominal de 2850 mAh. **(a)** ¿Qué cantidad de interés para el consumidor se expresa en unidades de mAh? **(b)** El voltaje inicial de una batería alcalina nueva es de 1.55 V. El voltaje disminuye durante la descarga y es de 0.80 V. Si asumimos que el voltaje disminuye linealmente conforme sustrae la corriente, estime el trabajo eléctrico máximo que la batería podría realizar durante la descarga.

20.105 Si fuera a aplicar un pequeño potencial a un barco de acero que se encuentra en el agua como un medio para inhibir la corrosión, ¿aplicaría una carga negativa o una positiva? Explique su respuesta.

20.106 La siguiente cita se tomó de un artículo sobre la corrosión de materiales electrónicos: "El dióxido de azufre, los productos ácidos de su oxidación y la humedad han sido claramente establecidos como las causas principales de la corrosión de muchos metales que se encuentran a la intemperie". Utilizando al Ni como ejemplo, explique por qué los factores mencionados afectan la velocidad de corrosión. Escriba ecuaciones químicas que ilustren sus conclusiones. (*Nota*: el $NiO(s)$ es soluble en disolución ácida).

[20.107] **(a)** ¿Cuántos coulombs se necesitan para depositar una capa de cromo metálico de 0.25 mm de espesor sobre el parachoques de un automóvil con un área total de 0.32 m^2 a partir de una disolución que contiene CrO_4^{2-}? La densidad del cromo metálico es 7.20 g/cm^3. **(b)** ¿Qué flujo de corriente se necesita para llevar a cabo este depósito electrolítico si en el parachoques se depositará el Cr en 10.0 s? **(c)** Si la fuente externa tiene una fem de +6.0 V y la celda electrolítica tiene una eficiencia del 65%, ¿cuánta potencia eléctrica se necesita para electrodepositar el parachoques?

20.108 **(a)** ¿Cuál es la cantidad máxima de trabajo que una batería de plomo-ácido de 6 V de un carrito de golf puede realizar si su capacidad es de 300 A-h? **(b)** Mencione algunas razones por las que esta cantidad de trabajo nunca se realiza.

[20.109] Hace algunos años se planteó una propuesta única para llevar a la superficie al *Titanic*. El plan involucraba colocar pontones dentro del barco utilizando un navío tipo submarino controlado desde la superficie. Los pontones contendrían cátodos y se llenarían con hidrógeno gas, formado por la electrólisis del agua. Se ha estimado que eso requeriría aproximadamente 7×10^{8} mol de H_2 para proporcionar la flotación para levantar el barco. (*J. Chem. Educ.*, vol. 50, p. 61, 1973). **(a)** ¿Cuántos coulombs de carga eléctrica se necesitarían? **(b)** ¿Cuál es el voltaje mínimo requerido para generar H_2 y O_2 si la presión de los gases a la profundidad de los restos (2 mi) es de 300 atm? **(c)** ¿Cuál es la energía eléctrica mínima necesaria para sacar a flote al *Titanic* por medio de electrólisis? **(d)** ¿Cuál es el costo mínimo de la energía eléctrica requerida para generar el H_2 necesario si generar electricidad de manera local cuesta 85 centavos de dólar por kilowatt-hora?

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

20.110 Se evalúan dos alambres de una batería con una pieza de papel filtro empapado con una disolución de NaCl que contiene fenolftaleína, un indicador ácido-base que es incoloro en presencia de un medio ácido y rosa en medio básico. Cuando los alambres tocan el papel y éstos se encuentran a una pulgada de distancia entre sí, el alambre de la derecha produce una coloración rosa en el papel filtro y el del lado izquierdo no produce coloración. ¿Qué alambre está conectado a la terminal positiva de la batería? Explique su respuesta.

20.111 El proceso Haber es el método industrial principal para convertir nitrógeno en amoniaco:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

(a) ¿Qué se oxida y qué se reduce? **(b)** Utilizando los datos termodinámicos del apéndice C, calcule la constante de equilibrio del proceso a temperatura ambiente. **(c)** Calcule la fem estándar del proceso Haber a temperatura ambiente.

[20.112] En una celda galvánica el cátodo es una media-celda de Ag^+ (1.00 *M*)/Ag(*s*). El ánodo es un electrodo de hidrógeno estándar inmerso en una disolución amortiguadora que contiene ácido benzoico (C_6H_5COOH) 0.10 *M* y benzoato de sodio (C_6H_5COONa) 0.050 *M*. El voltaje medido de la celda es 1.030 V. ¿Cuál es el pK_a del ácido benzoico?

20.113 Considere la oxidación general de la especie A en disolución: $A \longrightarrow A^+ + e^-$. El término "potencial de oxidación" algunas veces se utiliza para describir la facilidad con que la especie A se oxida; a mayor facilidad de oxidación de una especie, mayor su potencial de oxidación. **(a)** ¿Cuál es la relación entre el potencial de oxidación estándar de A y el potencial de reducción estándar de A^+? **(b)** ¿Cuál de los metales mencionados en la tabla 4.5 tiene el mayor potencial de oxidación estándar?, ¿cuál tiene el menor? **(c)** Para una serie de sustancias, la tendencia del potencial de oxidación con frecuencia se relaciona con la tendencia de la primera energía de ionización. Explique por qué esta relación tiene sentido.

[20.114] El oro metálico se disuelve en agua regia, una mezcla de ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado. Los potenciales de reducción estándar

$$Au^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) \qquad E^\circ_{rojo} = +1.498\ V$$

$$AuCl_4^-(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s) + 4\,Cl^-(ac) \qquad E^\circ_{rojo} = +1.002\ V$$

son importantes en la química del oro. **(a)** Utilice medias-reacciones para escribir una ecuación balanceada para la reacción del Au con ácido nítrico para producir Au^{3+} y NO(*g*) y calcule la fem estándar de esta reacción. ¿La reacción es espontánea? **(b)** Utilice medias-reacciones para escribir una ecuación balanceada para la reacción de Au y ácido clorhídrico para producir $AuCl_4^-$ y $H_2(g)$ y calcule la fem estándar de esta reacción. ¿La reacción es espontánea? **(c)** Utilice las medias-reacciones para escribir una ecuación balanceada para la reacción de Au y agua regia para producir $AuCl_4^-$(ac) y NO(*g*), y calcule la fem estándar de esta reacción. ¿Esta reacción es espontánea bajo condiciones estándar? **(d)** Utilice la ecuación de Nernst para explicar por qué el agua regia hecha de ácido clorhídrico y ácido nítrico *concentrados* puede disolver el oro.

20.115 Una celda voltaica se basa en medias-celdas de $Ag^+(ac)$/Ag(*s*) y de $Fe^{3+}(ac)/Fe^{2+}(ac)$. **(a)** ¿Cuál es la fem estándar de la celda? **(b)** ¿Cuál reacción ocurre en el cátodo y cuál en el ánodo de la celda? **(c)** Utilice los valores de S° que aparecen en el apéndice C y las relaciones entre el potencial de celda y el cambio de energía libre para predecir si el potencial de celda estándar aumenta o disminuye cuando la temperatura se eleva por arriba de los 25 °C.

20.116 El hidrógeno gaseoso tiene el potencial como un combustible limpio cuando reacciona con oxígeno. La reacción importante es

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

Considere dos posibles formas de utilizar esta reacción como una fuente de energía eléctrica: (i) el hidrógeno y el oxígeno gaseosos se queman y utilizan para manejar un generador, de forma parecida a como se utiliza en la actualidad el carbón en la industria de energía eléctrica; (ii) el hidrógeno y oxígeno gaseosos se utilizan para generar electricidad directamente utilizando celdas de combustible que operan a 85 °C. **(a)** Utilice los datos del apéndice C para calcular ΔH° y ΔS° de la reacción anterior. Asumiremos que estos valores no cambian apreciablemente con la temperatura. **(b)** Basándose en los valores del inciso (a), ¿qué tendencia esperaría para la magnitud de ΔG para la reacción anterior conforme aumenta la temperatura? **(c)** ¿Cuál es el significado del cambio en la magnitud de ΔG con la temperatura con respecto a la utilidad del hidrógeno como combustible (recuerde la ecuación 19.15)? **(d)** Basándose en este análisis, ¿sería más eficiente utilizar el método de combustión o el método de celda de combustible para generar energía eléctrica a partir del hidrógeno?

20.117 El citocromo, una molécula compleja que representaremos como $CyFe^{2+}$, reacciona con el aire que respiramos para proporcionar la energía necesaria para sintetizar el trifosfato de adenosina (ATP). El cuerpo utiliza ATP como una fuente de energía para impulsar otras reacciones. (Sección 19.7) A un pH de 7.0, los siguientes potenciales de reducción corresponden a esta oxidación del $CyFe^{2+}$:

$$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) \qquad E^\circ_{rojo} = +0.82\ V$$

$$CyFe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow CyFe^{2+}(ac) \qquad E^\circ_{rojo} = +0.22\ V$$

(a) ¿Cuál es el ΔG para la oxidación del $CyFe^{2+}$ en aire? **(b)** Si la síntesis de 1.00 mol de ATP a partir de difosfato de adenosina (ADP) requiere un ΔG de 37.7 kJ, ¿cuántos moles de ATP se sintetizan por mol de O_2?

[20.118] El potencial estándar para la reducción de AgSCN(*s*) es +0.0895 V.

$$AgSCN(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + SCN^-(ac)$$

Utilizando este valor y el potencial de electrodo para el $Ag^+(ac)$, calcule la K_{ps} del AgSCN.

[20.119] El valor de la K_{ps} del PbS(*s*) es 8.0×10^{-28}. Utilizando este valor junto con un potencial de electrodo del apéndice E, determine el valor del potencial de reducción estándar de la reacción

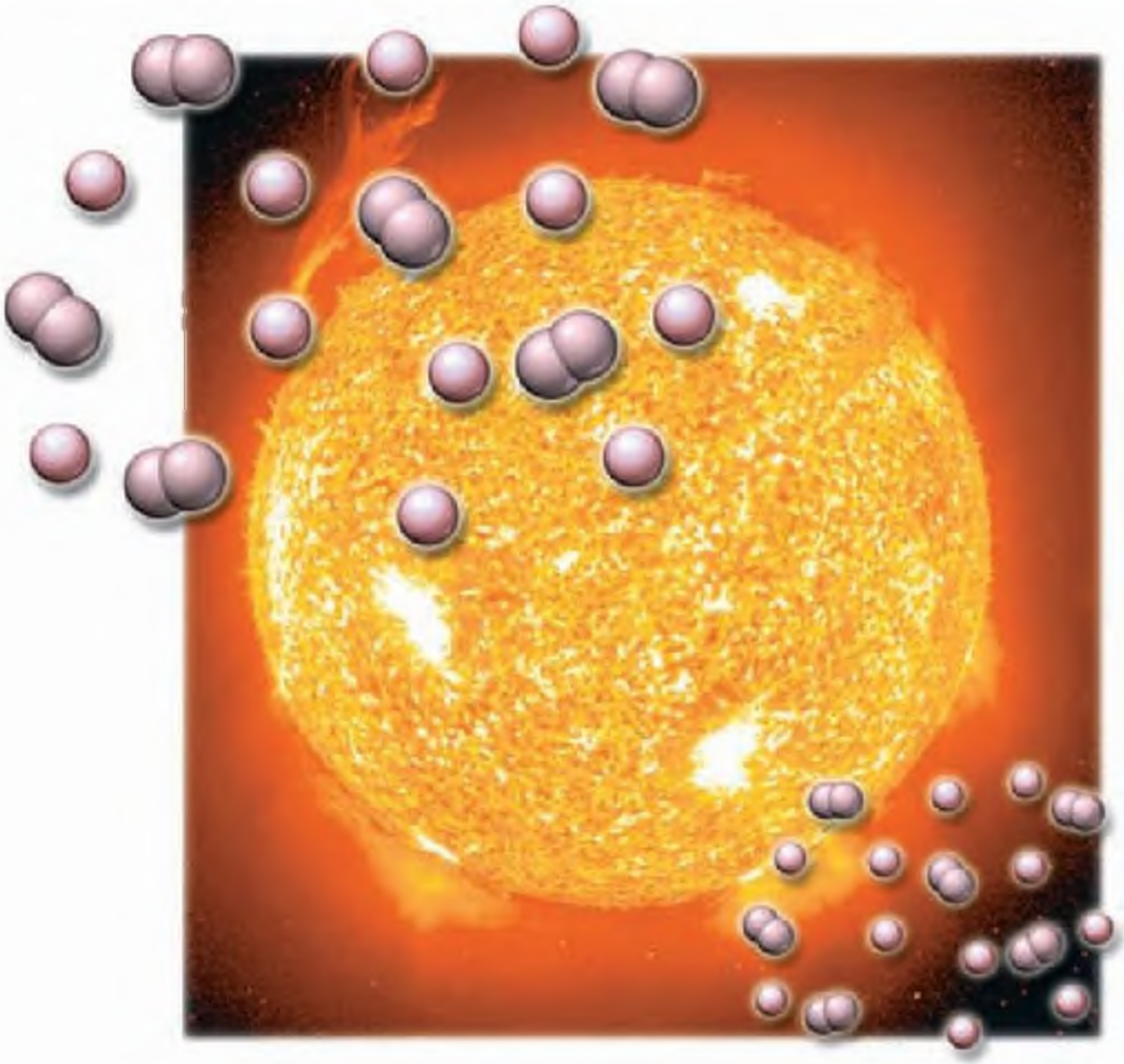
$$PbS(s) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s) + S^{2-}(ac)$$

[20.120] Un pH metro (Figura 16.6) emplea una celda voltaica cuyo potencial de celda es muy sensible al pH. Un pH metro sencillo (pero poco práctico) puede construirse utilizando dos electrodos de hidrógeno: un electrodo de hidrógeno estándar (Figura 20.10) y un electrodo de hidrógeno (con 1 atm de presión de H_2 gaseoso) introducidos en la disolución de pH desconocido. Las dos medias celdas están conectadas por un puente salino o por un disco de vidrio poroso. **(a)** Esquematice la celda descrita arriba. **(b)** Escriba las reacciones de las medias celdas correspondientes a la celda y calcule la fem estándar. **(c)** ¿Cuál es el pH de la disolución en la media-celda que tiene el electrodo de hidrógeno estándar? **(d)** ¿Cuál es la fem de la celda cuando el pH de la disolución desconocida es 5.0? **(e)** ¿Qué tan preciso tendría que ser un voltímetro para que detectara un cambio de pH de 0.01 unidades de pH?

[20.121] Un estudiante diseña un amperímetro (un dispositivo que mide la corriente eléctrica) que se basa en la electrólisis del agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos. Cuando una corriente eléctrica de magnitud desconocida pasa a través del dispositivo durante 2.00 min, se recolectan 12.3 mL de $H_2(g)$ en agua saturada. La temperatura del sistema es 25.5 °C, y la presión atmosférica es 768 torr. ¿Cuál es la magnitud de la corriente en amperes?

CAPÍTULO 21

QUÍMICA NUCLEAR



LA ENERGÍA SOLAR PROVIENE DE LAS REACCIONES NUCLEARES de los átomos de hidrógeno en su centro.

A CONTINUACIÓN...

21.1 Radiactividad
En este capítulo aprenderemos cómo describir las reacciones nucleares mediante ecuaciones análogas a las ecuaciones químicas, en las que las cargas y las masas nucleares de los reactivos y productos están en balance. La forma más común en que los núcleos radiactivos se desintegran es por medio de la emisión de *radiaciones alfa, beta o gamma*.

21.2 Patrones de estabilidad nuclear
Veremos que la estabilidad nuclear se determina en gran medida por la *relación de neutrones a protones*. En el caso de los núcleos estables, esta relación aumenta cuando aumenta el número atómico. Todos los núcleos con 84 o más protones son radiactivos. Los núcleos pesados ganan estabilidad mediante una serie de desintegraciones nucleares que dan origen a los núcleos estables.

21.3 Transmutaciones nucleares
Estudiaremos las *transmutaciones nucleares*, las cuales son reacciones nucleares inducidas por el bombardeo de un núcleo mediante un neutrón o una partícula cargada y acelerada, por ejemplo una partícula alfa.

21.4 Velocidades de desintegración radiactiva
También aprenderemos que las desintegraciones (o decaimientos) de los radioisótopos son procesos cinéticos de primer orden que presentan vidas medias características. Las desintegraciones de los radioisótopos se utilizan para determinar la antigüedad de objetos y de formaciones geológicas.

21.5 Detección de radiactividad
Veremos que la radiación emitida por una sustancia radiactiva se detecta por medio de los contadores Geiger y los contadores de centelleos.

21.6 Cambios de energía en las reacciones nucleares
Observaremos que los cambios de energía en las reacciones nucleares se relacionan con los cambios de masa a través de la famosa ecuación de Einstein, $E = mc^2$. Las *energías de enlace de los núcleos* se reflejan en la diferencia entre las masas de los núcleos y la suma de las masas de los nucleones que los forman.

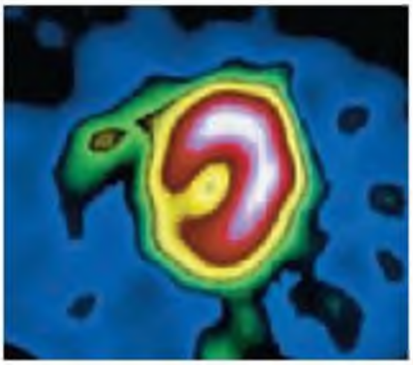
21.7 Energía nuclear: fisión
Aprenderemos que en una reacción de *fisión nuclear* un núcleo pesado se divide mediante un bombardeo nuclear para formar dos o más núcleos producto, con liberación de energía. Este tipo de reacción nuclear es la fuente de energía para las plantas de energía nuclear.

21.8 Energía nuclear: fusión
Veremos que la *fusión nuclear* resulta de la fusión de dos núcleos ligeros para formar uno más estable y más pesado.

21.9 Radiación en el ambiente y en los sistemas vivos
Descubriremos que los radioisótopos presentes en la naturaleza envuelven a nuestro planeta, y a nosotros, con bajos niveles de radiación. La radiación emitida en las reacciones nucleares tiene la capacidad de ocasionar daño celular en los animales que, a su vez, puede originar cáncer y otras enfermedades. Por otra parte, el uso adecuado de la radiación puede utilizarse en la medicina para diagnosticar y tratar el cáncer.

EL SOL ES LA FUENTE DE ENERGÍA PRINCIPAL DE NUESTRO PLANETA Y ES ESENCIAL PARA LA VIDA EN LA TIERRA. La luz solar proporciona cerca de 1000 watts (1 watt = 1 J/s) de energía por metro cuadrado a la superficie terrestre. La luz solar es utilizada por las plantas para la fotosíntesis, el proceso que produce el alimento para las plantas y el oxígeno que la mayoría de los seres vivos en la Tierra necesitan para sobrevivir. ¿Qué hace que el Sol brille? El hidrógeno se fusiona en el centro del Sol para generar helio y libera enormes cantidades de energía durante el proceso. Esta reacción de fusión del hidrógeno es un ejemplo de una *reacción nuclear*.

Una reacción nuclear involucra cambios en el núcleo de un átomo. La *química nuclear* es el estudio de las reacciones nucleares, destacando sus usos en química y sus efectos sobre los sistemas biológicos. La química nuclear influye en nuestra vida de diferentes formas, particularmente en las aplicaciones de energía y médicas. Por ejemplo, los elementos radiactivos pueden utilizarse como herramientas terapéuticas y de



▲ **Figura 21.1 Escaneo de radioisótopos.** Imagen de un detector de rayos gamma de un corazón humano normal, que se obtuvo dando seguimiento a una inyección intravenosa del radioisótopo talio-201, un emisor gamma. La zona en forma de dona de color rosa y roja representan el cañón del radioisótopo a través de músculos cardiacos sanos.

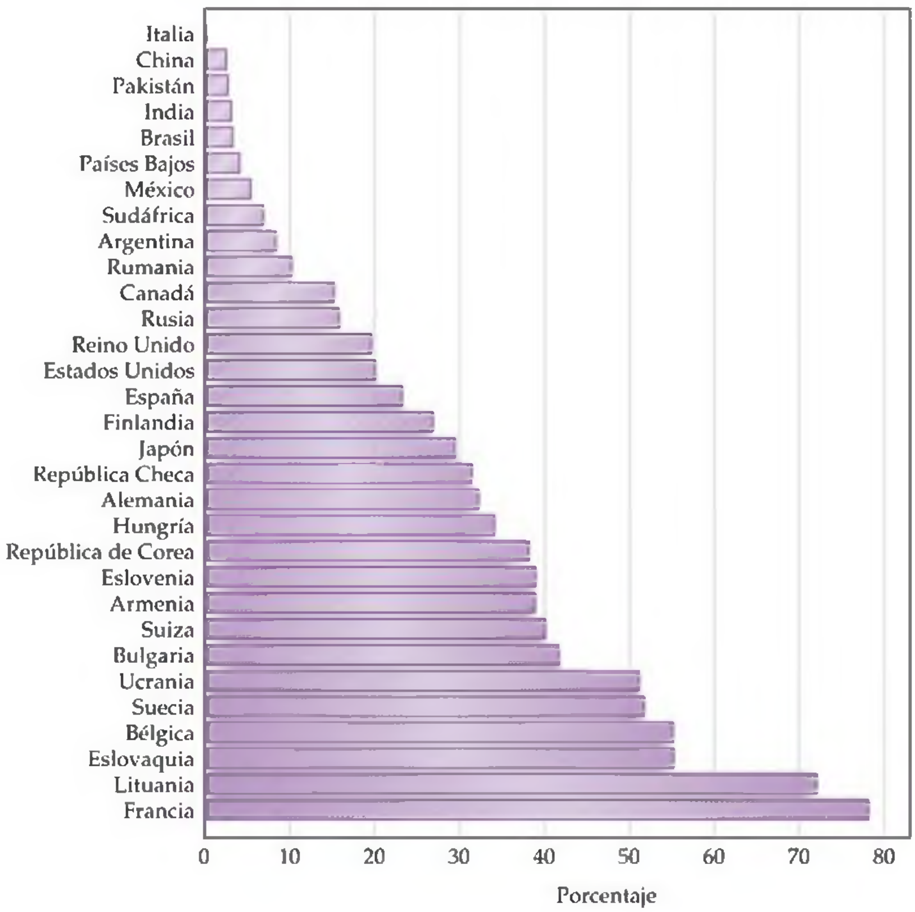
diagnóstico. La radioterapia es una forma común de tratamiento contra el cáncer, en la que los rayos gamma, emitidos por una sustancia radiactiva como el cobalto-60, son dirigidos hacia los tumores cancerosos para destruirlos. En la "prueba de esfuerzo" de talio que se utiliza mucho, un compuesto que contiene talio-201 (otra sustancia radiactiva que emite rayos gamma) se inyecta vía intravenosa al paciente. Un escáner detecta las emisiones gamma del talio que se ha concentrado en el músculo cardiaco y revela la condición de éste y de sus arterias circundantes (Figura 21.1 ◀). La radiactividad también se utiliza para ayudar a determinar los mecanismos de las reacciones químicas, para trazar el movimiento de los átomos en los sistemas biológicos y en el ambiente, y para estimar la fecha de objetos históricos importantes.

Las reacciones nucleares también se utilizan para generar electricidad. Cerca del 10% de la electricidad total generada en el mundo proviene de las plantas de energía nuclear. El porcentaje de electricidad generada a partir de la energía nuclear varía mucho entre los países: 80% en Francia, 50% en Suecia, 20% en Estados Unidos, menos del 5% en India y China, y prácticamente cero en Italia (Figura 21.2 ▼). El uso de la energía nuclear para la generación de energía y la eliminación de desechos nucleares de las plantas de energía son temas de controversia social y política. Por lo tanto, es imperativo que como ciudadanos preocupados por estas cuestiones, estemos enterados de las reacciones nucleares y los usos de las sustancias radiactivas.

21.1 RADIACTIVIDAD

Para comprender las reacciones nucleares, debemos revisar y desarrollar algunas de las ideas que presentamos en la sección 2.3. Primero, recuerde que dos tipos de partículas subatómicas residen en el núcleo: el *protón* y el *neutrón*. Nos referiremos a

▶ **Figura 21.2 Uso de la energía nuclear para generar electricidad, 2004.** Esta gráfica de barras muestra el porcentaje de electricidad generada por medio de energía nuclear en países seleccionados.



estas partículas como **nucleones**. También recuerde que todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo número de protones; este número es el *número atómico* del elemento. Sin embargo, los átomos de un elemento dado pueden tener números de neutrones por lo que pueden tener diferentes *números de masa*; el número de masa es el número total de nucleones en el núcleo. Los átomos con el mismo número atómico pero diferentes números de masa se conocen como *isótopos*.

Los diferentes isótopos de un elemento se distinguen mediante sus números de masa. Por ejemplo, los tres isótopos presentes en la naturaleza del uranio son uranio-234, uranio-235 y uranio-238, donde los sufijos numéricos representan los números de masa. Estos isótopos también se designan utilizando símbolos químicos, como $^{234}_{92}\text{U}$, $^{235}_{92}\text{U}$ y $^{238}_{92}\text{U}$. El superíndice es el número de masa y el subíndice es el número atómico.

Distintos isótopos tienen diferentes abundancias naturales. Por ejemplo, el 99.3% del uranio presente en la naturaleza es uranio-238, el 0.7% corresponde al uranio-235 y sólo hay trazas de uranio-234. Los distintos núcleos también tienen estabilidades diferentes. De hecho, las propiedades nucleares de un átomo dependen del número de protones y neutrones en su núcleo. Un *núclido* es un núcleo con un número específico de protones y neutrones. Los núcleos que son radiactivos se conocen como **radionúclidos** y los átomos que contienen estos núcleos se conocen como **radioisótopos**.

Ecuaciones nucleares

La mayoría de los núcleos que se encuentran en la naturaleza son estables y permanecen intactos de manera indefinida. Sin embargo, los radionúclidos son inestables y de forma espontánea emiten partículas y radiación electromagnética. La emisión de radiación es una de las formas en las que un núcleo inestable se transforma en uno más estable con menos energía. La radiación emitida es la portadora de la energía en exceso. Por ejemplo, el uranio-238 es radiactivo y experimenta una reacción nuclear en la que se emiten espontáneamente núcleos de helio-4. Las partículas de helio-4 se conocen como **partículas alfa (α)** y al flujo de estas partículas se le conoce como *radiación alfa*. Cuando un núcleo de uranio-238 pierde una partícula alfa, el fragmento restante tiene un número atómico de 90 y un número de masa de 234. Si observa la tabla periódica, verá que el elemento con número atómico 90 es el Th, torio. Por lo tanto, los productos de la desintegración (o decaimiento) del uranio-238 son una partícula alfa y un núcleo de torio-234. Esta reacción se representa mediante la siguiente *ecuación nuclear*:

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\text{He} \qquad [21.1]$$

Cuando un núcleo se desintegra (o decae) espontáneamente de esta forma, se dice que se ha desintegrado, o que ha experimentado una *desintegración radiactiva*. Debido a que hay una partícula alfa involucrada en esta reacción, los científicos también describen el proceso como una desintegración alfa.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué cambio ocurre en el número de masa de un núcleo cuando éste emite una partícula alfa?

En la ecuación 21.1 la suma de los números de masa es la misma en ambos lados de la ecuación (238 = 234 + 4). Asimismo, la suma de los números atómicos de ambos lados de la ecuación es igual (92 = 90 + 2). Los números de masa y los números atómicos deben estar balanceados en todas las ecuaciones nucleares.

Las propiedades radiactivas del núcleo son independientes del estado químico del átomo. Por lo tanto, al escribir reacciones nucleares no nos ocupamos de la forma química (elemento o compuesto) del átomo en el que reside el núcleo.

EJERCICIO RESUELTO 21.1 | **Cómo predecir el producto de una reacción nuclear**

¿Qué producto se forma cuando el radio-226 experimenta una desintegración alfa?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar el núcleo que se produce cuando el radio-226 pierde una partícula alfa.

Estrategia: La mejor forma de hacerlo es escribir una reacción nuclear balanceada para el proceso.

Resolución: La tabla periódica muestra que el radio tiene un número atómico de 88. El símbolo químico completo del radio-226 es por lo tanto $^{226}_{88}\text{Ra}$. Una partícula alfa es un núcleo de helio-4, por lo que su símbolo es $^{4}_{2}\text{He}$ (algunas veces escrito como $^{4}_{2}\alpha$). La partícula alfa es un producto de la reacción nuclear, y por lo tanto la ecuación tiene la forma siguiente:

$$^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\text{X} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

donde A es el número de masa del núcleo producto y Z es su número atómico. Los números de masa y los números atómicos deben balancearse y entonces

$$226 = A + 4$$

y

$$88 = Z + 2$$

Por lo tanto,

$$A = 222 \quad \text{y} \quad Z = 86$$

De nuevo, a partir de la tabla periódica, el elemento con $Z = 86$ es el radón (Rn). Por lo tanto, el producto es $^{222}_{86}\text{Rn}$, y la ecuación nuclear es

$$^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Qué elemento experimenta una desintegración alfa para formar plomo-208?

Respuesta: $^{212}_{84}\text{Po}$.

Tipos de desintegración radiactiva

Los tres tipos más comunes de desintegración radiactiva son la radiación alfa (α), beta (β) y gamma (γ). (Sección 2.2) La tabla 21.1 ▼ resume algunas de las propiedades importantes de estos tipos de radiación. Como acabamos de explicar, la radiación alfa consiste en un flujo de núcleos de helio-4 conocido como partículas alfa, lo cual designamos como $^{4}_{2}\text{He}$ o $^{4}_{2}\alpha$.

La radiación beta consiste en flujos de **partículas beta (β)**, los cuales son electrones de alta velocidad emitidos por un núcleo inestable. Las partículas beta se representan en las ecuaciones nucleares mediante el símbolo $^{0}_{-1}\text{e}$ o algunas veces como $^{0}_{-1}\beta$. El superíndice cero indica que la masa del electrón es extremadamente pequeña comparada con la masa de un nucleón. El subíndice -1 representa la carga negativa de la partícula, la cual es opuesta a la del protón. El yodo-131 es un isótopo que experimenta desintegración por emisión beta:

$$^{131}_{53}\text{I} \longrightarrow {}^{131}_{54}\text{Xe} + {}^{0}_{-1}\text{e} \qquad [21.2]$$

TABLA 21.1 ■ Propiedades de la radiación alfa, beta y gamma

	Tipo de radiación		
Propiedad	α	β	γ
Carga	2+	1−	0
Masa	6.64×10^{-24} g	9.11×10^{-28} g	0
Poder relativo de penetración	1	100	10,000
Naturaleza de la radiación	Núcleos de $^{4}_{2}\text{He}$	Electrones	Fotones de alta energía

A partir de la ecuación 21.2 puede ver que la desintegración beta ocasiona que el número atómico aumente de 53 a 54. Por lo tanto, la emisión beta equivale a la conversión de un neutrón ($^{1}_{0}n$) en un protón ($^{1}_{1}p$ o $^{1}_{1}H$), y por consiguiente aumenta en 1 el número atómico:

$$^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e \qquad [21.3]$$

Sin embargo, sólo por el hecho de que un electrón sea expulsado del núcleo no debemos pensar que el núcleo está compuesto por estas partículas, así como no consideramos que un fósforo está compuesto por chispas sólo porque las emite cuando se enciende. El electrón comienza a existir sólo cuando el núcleo experimenta una reacción nuclear.

La **radiación gamma** (o rayos gamma) consiste en fotones de alta energía (es decir, una radiación electromagnética de longitud de onda muy corta). Ésta no cambia el número atómico ni el número de masa de un núcleo y se representa como $^{0}_{0}\gamma$, o simplemente como γ. La radiación gamma en general acompaña a otras emisiones radiactivas, debido a que representa la energía perdida cuando los nucleones restantes se reorganizan en arreglos más estables. Por lo general, los rayos gamma no aparecen cuando escribimos ecuaciones nucleares.

Otros dos tipos de desintegración radiactiva son la emisión de positrones y la captura de electrones. Un **positrón** es una partícula que tiene la misma masa que un electrón, pero carga opuesta.* El positrón se representa como $^{0}_{1}e$. El isótopo del carbono-11 se desintegra por emisión de positrones:

$$^{11}_{6}C \longrightarrow {}^{11}_{5}B + {}^{0}_{1}e \qquad [21.4]$$

La emisión de positrones ocasiona que el número atómico disminuya de 6 a 5. La emisión de un positrón tiene el efecto de convertir un protón en un neutrón y, por consiguiente, disminuye en 1 el número atómico del núcleo:

$$^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e \qquad [21.5]$$

La **captura de electrones** es la captura que realiza el núcleo de un electrón de la nube electrónica que rodea al núcleo. El rubidio-81 experimenta una desintegración de este tipo, como muestra la ecuación 21.6:

$$^{81}_{37}Rb + {}^{0}_{-1}e \text{ (electrón del orbital)} \longrightarrow {}^{81}_{36}Kr \qquad [21.6]$$

Debido a que el electrón se consume en lugar de formarse en el proceso, se muestra en el lado de los reactivos de la ecuación. La captura de electrones, así como la emisión de positrones, tiene el efecto de convertir un protón en un neutrón:

$$^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{1}_{0}n \qquad [21.7]$$

La tabla 21.2 ▸ resume los símbolos utilizados para representar las diversas partículas elementales que en general se encuentran en las reacciones nucleares.

TABLA 21.2 ■ Partículas comunes en la desintegración radiactiva y en las transformaciones nucleares

Partícula	Símbolo
Neutrón	$^{1}_{0}n$
Protón	$^{1}_{1}H$ o $^{1}_{1}p$
Electrón	$^{0}_{-1}e$
Partícula alfa	$^{4}_{2}He$ o $^{4}_{2}\alpha$
Partícula beta	$^{0}_{-1}e$ o $^{0}_{-1}\beta$
Positrón	$^{0}_{1}e$

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles de las partículas mencionadas en la tabla 21.2 no cambian la carga nuclear cuando son emitidas por una desintegración nuclear?

EJERCICIO RESUELTO 21.2 | Cómo escribir ecuaciones nucleares

Escriba ecuaciones nucleares para los siguientes procesos: **(a)** el mercurio-201 experimenta la captura de un electrón; **(b)** el torio-231 se desintegra para formar protactinio-231.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos escribir ecuaciones nucleares balanceadas en las que las masas y las cargas de los reactivos y productos sean iguales.

Estrategia: Podemos comenzar escribiendo los símbolos químicos completos de los núcleos y las partículas de desintegración que están dadas en el problema.

**El positrón tiene una vida muy corta, debido a que es aniquilada cuando colisiona con un electrón produciendo rayos gamma:* $^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow 2\,{}^{0}_{0}\gamma$.

Resolución:

(a) La información dada en el problema puede resumirse como

$$^{201}_{80}\text{Hg} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{A}_{Z}\text{X}$$

Los números de masa deben sumar lo mismo en ambos lados de la ecuación:

$$201 + 0 = A$$

Entonces, el núcleo producto debe tener un número de masa de 201. De forma similar, balanceando los números atómicos, tenemos

$$80 - 1 = Z$$

Así, el número atómico del núcleo producto debe ser 79, el cual se identifica como oro (Au):

$$^{201}_{80}\text{Hg} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{201}_{79}\text{Au}$$

(b) En este caso debemos determinar qué tipo de partícula se emite en el transcurso de la desintegración radiactiva:

$$^{231}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{231}_{91}\text{Pa} + {}^{A}_{Z}\text{X}$$

A partir de $231 = 231 + A$ y $90 = 91 + Z$, deducimos que $A = 0$ y $Z = -1$. De acuerdo con la tabla 21.2, la partícula con estas características es la partícula beta (electrón). Por lo tanto escribimos

$$^{231}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{231}_{91}\text{Pa} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba una ecuación nuclear balanceada para la reacción en la que el oxígeno-15 experimente la emisión de un positrón.

Respuesta: $^{15}_{8}\text{O} \longrightarrow {}^{15}_{7}\text{N} + {}^{0}_{1}\text{e}$.

21.2 PATRONES DE ESTABILIDAD NUCLEAR

La estabilidad de un núcleo en particular depende de una variedad de factores. No hay una regla única que nos permita predecir si un núcleo específico es radiactivo y cómo podría desintegrarse. Sin embargo, varias observaciones empíricas ayudan a predecir la estabilidad de un núcleo.

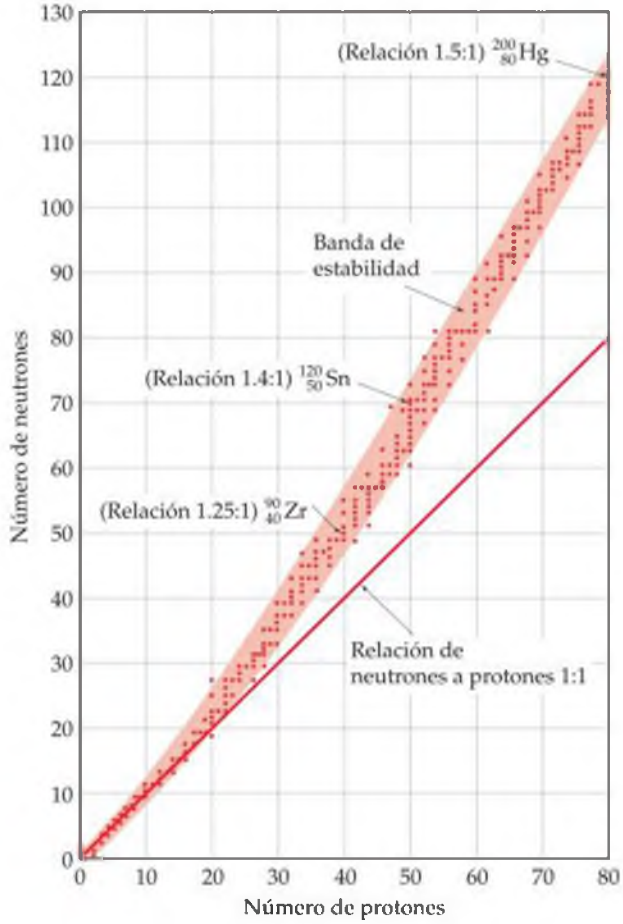
Relación de neutrones a protones

Debido a que cargas iguales se repelen entre sí, podría parecer sorprendente que un gran número de protones puedan residir dentro del pequeño volumen del núcleo. Sin embargo, a cortas distancias, existe una intensa fuerza de atracción, conocida como *fuerza nuclear*, entre los nucleones. Los neutrones están íntimamente involucrados en esta fuerza de atracción. Todos los demás núcleos diferentes al $^{1}_{1}\text{H}$ contienen neutrones. Conforme aumenta el número de protones en el núcleo, hay una necesidad siempre creciente de que los neutrones contrarresten el efecto de las repulsiones protón-protón. Los núcleos estables con números atómicos bajos (hasta aproximadamente 20) tienen casi el mismo número de neutrones y protones. En el caso de los núcleos con números atómicos mayores, el número de neutrones excede el número de protones. De hecho, el número de neutrones necesario para crear un núcleo estable aumenta más rápido que el número de protones, como muestra la figura 21.3 ▸. Entonces, las relaciones de neutrones a protones de los núcleos estables aumentan cuando aumenta el número atómico.

La banda de color de la figura 21.3 es el área dentro de la cual se encuentran todos los núcleos estables. A esta área se le conoce como *banda de estabilidad*. La banda de estabilidad termina en el elemento 83 (bismuto). *Todos los núcleos con 84 o más protones (número atómico ≥ 84) son radiactivos.* Por ejemplo, todos los isótopos del uranio, número atómico 92, son radiactivos.

PIÉNSELO UN POCO

Utilizando la figura 21.3, estime el número de neutrones óptimo para un núcleo que contiene 70 protones.

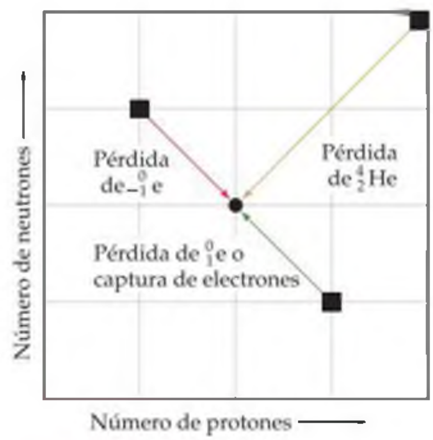


▲ **Figura 21.3 Banda de estabilidad.** El número de neutrones aparece graficado en función del número de protones de núcleos estables. Conforme aumenta el número atómico, la relación de neutrones a protones de núcleos estables aumenta. Los núcleos estables se ubican en el área sombreada de la gráfica, conocida como la banda de estabilidad. La mayoría de los núcleos radiactivos se encuentran fuera de esta banda.

El tipo de desintegración radiactiva que experimenta un radionúclido específico depende en gran medida de cómo se compara su relación neutrones a protones con aquellas de los núcleos cercanos dentro de la banda de estabilidad. Podemos representar tres situaciones generales:

1. *Núcleos por arriba de la banda de estabilidad (relaciones de neutrones a protones grandes).* Estos núcleos ricos en neutrones pueden disminuir su relación y moverse hacia la banda de estabilidad emitiendo una partícula beta. La emisión beta disminuye el número de neutrones y aumenta el número de protones en un núcleo, como muestra la ecuación 21.3.
2. *Núcleos por abajo de la banda de estabilidad (relaciones de neutrones a protones pequeñas).* Estos núcleos ricos en protones pueden aumentar su relación ya sea por la emisión de positrones o por la captura de electrones. Ambos tipos de desintegración aumentan el número de neutrones y disminuyen el número de protones, como muestran las ecuaciones 21.5 y 21.7. La emisión de positrones es más común que la captura de electrones entre los núcleos ligeros. Sin embargo, la captura de electrones se vuelve cada vez más común conforme aumenta la carga nuclear.
3. *Núcleos con números atómicos $\geq$ 84.* Estos núcleos pesados, los cuales se encuentran más allá del límite superior derecho de la banda de estabilidad, tienden a experimentar una emisión alfa. La emisión de una partícula alfa disminuye en 2 tanto el número de neutrones como el número de protones, moviendo el núcleo en diagonal hacia la banda de estabilidad.

La figura 21.4 ▶ resume estas tres situaciones.



▲ **Figura 21.4 Cambios de protones y neutrones en procesos nucleares.** La gráfica muestra los resultados de la emisión alfa ($^{4}_{2}He$), emisión beta ($^{0}_{-1}e$), emisión de positrón ($^{0}_{1}e$) y captura de electrones sobre el número de protones y neutrones en un núcleo. En el desplazamiento de izquierda a derecha o de abajo hacia arriba, cada cuadro representa un protón o neutrón adicional, respectivamente. El desplazamiento en la dirección inversa indica la pérdida de un protón o un neutrón.

EJERCICIO RESUELTO 21.3 | Predicción de modos de desintegración nuclear

Prediga el modo de desintegración de **(a)** carbono-14, **(b)** xenón-118.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide predecir los modos de desintegración de dos núcleos.

Estrategia: Para hacer esto debemos calcular las relaciones neutrones a protones y comparar los valores con aquellos que corresponden a los núcleos que se encuentran dentro de la banda de estabilidad que muestra la figura 21.3.

Resolución:

(a) El carbono tiene un número atómico de 6. Entonces, el carbono-14 tiene 6 protones y $14 - 6 = 8$ neutrones, lo que da una relación de neutrones a protones de $\frac{8}{6} = 1.3$. Los elementos con números atómicos bajos en general tienen núcleos estables con aproximadamente igual número de neutrones y protones. Por lo tanto, el carbono-14 tiene una relación de neutrones a protones elevada, y esperamos que se desintegrará mediante la emisión de una partícula beta:

$$^{14}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{14}_{7}\text{N}$$

De hecho, éste es el modo de desintegración observado en el carbono-14.

(b) El xenón tiene un número atómico de 54. Entonces, el xenón-118 tiene 54 protones y $118 - 54 = 64$ neutrones, lo que da una relación de neutrones a protones de $\frac{64}{54} = 1.2$. De acuerdo con la figura 21.3, los núcleos estables de esta región de la banda de estabilidad tienen relaciones neutrones a protones más grandes que el xenón-118. El núcleo puede aumentar esta relación mediante la emisión de positrones o la captura de electrones:

$$^{118}_{54}\text{Xe} \longrightarrow {}^{0}_{1}\text{e} + {}^{118}_{53}\text{I}$$

$$^{118}_{54}\text{Xe} + {}^{0}_{-1}\text{e} \longrightarrow {}^{118}_{53}\text{I}$$

En este caso se observan ambos modos de desintegración.

Comentario: Recuerde que nuestras pautas no siempre funcionan. Por ejemplo, el torio-233, $^{233}_{90}\text{Th}$, el cual esperaríamos que experimentara una desintegración alfa, en realidad experimenta una desintegración beta. Además, unos cuantos núcleos radiactivos en realidad se encuentran dentro de la banda de estabilidad. Por ejemplo, tanto el $^{146}_{60}\text{Nd}$ como el $^{148}_{60}\text{Nd}$, son estables y se encuentran en la banda de estabilidad. Sin embargo, el $^{147}_{60}\text{Nd}$, el cual se encuentra entre ellos, es radiactivo.

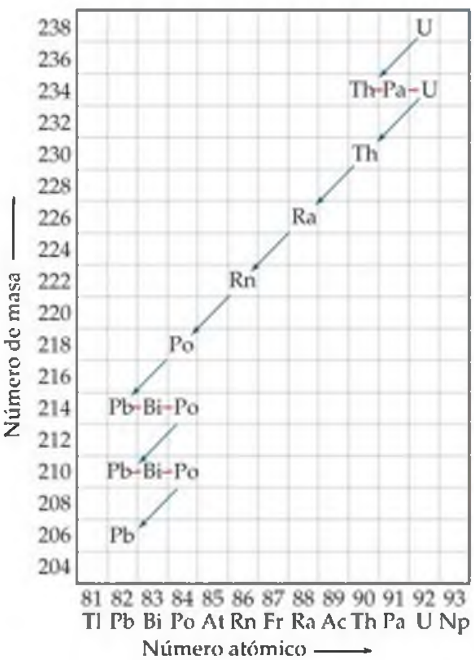
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga el modo de desintegración del **(a)** plutonio-239, **(b)** indio-120.

Respuestas: **(a)** desintegración α, **(b)** desintegración β.

Series radiactivas

Algunos núcleos, como el uranio-238, no pueden obtener estabilidad por medio de una sola emisión. En consecuencia, se presenta una serie de emisiones sucesivas. Como muestra la figura 21.5 ◄, el uranio-238 se desintegra a torio-234, el cual es radiactivo y se desintegra a protactinio-234. Este núcleo también es inestable y posteriormente se desintegra. Tales reacciones sucesivas continúan hasta que se forma un núcleo estable, plomo-206. Una serie de reacciones nucleares que comienza con un núcleo inestable y termina con uno estable, se conoce como **serie radiactiva**, o **serie de desintegración nuclear**. Tres de estas series se presentan en la naturaleza. Además de la serie que comienza con uranio-238 y termina con plomo-206, una comienza con uranio-235 y termina con plomo-207, y otra comienza con torio-232 y termina con plomo-208.



◄ **Figura 21.5 Serie de desintegración nuclear para el uranio-238.** El núcleo de $^{238}_{92}\text{U}$ se desintegra a $^{234}_{90}\text{Th}$. Los procesos de desintegración subsiguientes finalmente forman el núcleo estable $^{206}_{82}\text{Pb}$. Cada flecha azul corresponde a la pérdida de una partícula alfa; cada flecha roja corresponde a la pérdida de una partícula beta.

Observaciones adicionales

Dos observaciones adicionales le pueden ayudar a predecir la estabilidad nuclear:

- Los núcleos con 2, 8, 20, 28, 50 u 82 protones o 2, 8, 20, 28, 50, 82 o 126 neutrones por lo general son más estables que los núcleos que no contienen estos números de nucleones. Estos números de protones y neutrones se conocen como **números mágicos**.
- Los núcleos con números pares de protones y neutrones en general son más estables que aquellos con números impares de nucleones, como muestra la tabla 21.3 ▶.

TABLA 21.3 ■ Número de isótopos estables con números pares e impares de protones y neutrones

Número de isótopos estables	Protones	Neutrones
157	Par	Par
53	Par	Impar
50	Impar	Par
5	Impar	Impar

Estas observaciones pueden comprenderse en términos del *modelo de capas del núcleo*, en el cual los nucleones se describen como si estuvieran en capas, de forma análoga a la estructura de capas de los electrones en los átomos. Así como ciertos números de electrones (2, 8, 18, 36, 54 y 86) corresponden a configuraciones electrónicas de capas completas estables, también los números mágicos de los nucleones representan capas completas de los núcleos. Como un ejemplo de la estabilidad de los núcleos con números mágicos de nucleones, observe que la serie radiactiva descrita en la figura 21.5 termina con la formación del núcleo estable ${}^{206}_{82}Pb$ el cual tiene un número mágico de protones (82).

También hay evidencias que sugieren que los pares de protones y los pares de neutrones tienen una estabilidad especial, de forma análoga a los pares de electrones en las moléculas. Entonces, los núcleos estables con un número par de protones y un número par de neutrones son mucho más numerosos que aquellos con números impares (Tabla 21.3).

EJERCICIO RESUELTO 21.4 | Predicción de la estabilidad nuclear

Prediga cuáles de estos núcleos son muy estables: ${}^{4}_{2}He$, ${}^{40}_{20}Ca$, ${}^{98}_{43}Tc$?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide identificar núcleos muy estables, dados sus números de masa y números atómicos.

Estrategia: Veremos si los números de los protones y los neutrones corresponden a números mágicos.

Resolución: El núcleo ${}^{4}_{2}He$ (la partícula alfa) tiene un número mágico tanto de protones (2) como de neutrones (2) y es muy estable. El núcleo ${}^{40}_{20}Ca$ también tiene un número mágico de protones (20) y de neutrones (20) y es muy estable.

El núcleo ${}^{98}_{43}Tc$ no tiene un número mágico de protones ni de neutrones. De hecho, tiene un número impar de protones (43) y de neutrones (55). Existen muy pocos núcleos estables con números impares tanto de protones como de neutrones. De hecho, el tecnecio-98 es radiactivo.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuáles de los siguientes núcleos esperaría que presentara una gran estabilidad: ${}^{118}_{50}Sn$, ${}^{210}_{85}At$, ${}^{208}_{82}Pb$?

Respuesta: ${}^{118}_{50}Sn$, ${}^{208}_{82}Pb$.

21.3 TRANSMUTACIONES NUCLEARES

Hasta el momento hemos analizado las reacciones nucleares en las que un núcleo se desintegra de manera espontánea. Un núcleo también puede cambiar su identidad si es impactado por un neutrón o por otro núcleo. Las reacciones nucleares que son inducidas de esta forma se conocen como **transmutaciones nucleares**.

En 1919, Ernest Rutherford desarrolló la primera conversión de un núcleo en otro. Tuvo éxito al convertir nitrógeno-14 en oxígeno-17, más un protón, utilizando partículas alfa de alta velocidad emitidas por el radio. La reacción es

$$ {}^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H \qquad [21.8] $$

Esta reacción demostró que impactar núcleos con partículas como las alfa podrían inducir reacciones nucleares. Tales reacciones hicieron posible la síntesis de cientos de radioisótopos en el laboratorio.

En ocasiones las transmutaciones nucleares se representan en forma descriptiva condensada (o notación abreviada), en el orden siguiente: el núcleo objetivo, la partícula que bombardea, la partícula emitida y el núcleo producto. Escrita de esta forma, la ecuación 21.8 es ${}^{14}_{7}N(\alpha, p){}^{17}_{8}O$. La partícula alfa, el protón y el neutrón se abrevian como α, p y n, respectivamente.

▲ **Figura 21.6 Dibujo esquemático de un ciclotrón.** Las partículas con carga se aceleran alrededor del anillo aplicando un voltaje alterno a los des.

EJERCICIO RESUELTO 21.5 | **Cómo escribir una ecuación nuclear balanceada**

Escriba la ecuación nuclear balanceada para el proceso resumido como ${}^{27}_{13}Al(n, \alpha){}^{24}_{11}Na$.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos ir de la forma descriptiva condensada de la reacción nuclear a la ecuación nuclear balanceada.

Estrategia: Llegamos a la ecuación nuclear completa escribiendo n y α, cada uno con su subíndice y superíndice asociados.

Resolución: La n es la abreviatura de neutrón (${}^{1}_{0}n$), y α representa una partícula (${}^{4}_{2}He$). El neutrón es la partícula que bombardea y la partícula alfa es un producto. Por lo tanto, la ecuación nuclear es

$$ {}^{27}_{13}Al + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{24}_{11}Na + {}^{4}_{2}He $$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando la notación abreviada, escriba la reacción nuclear

$$ {}^{16}_{8}O + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{13}_{7}N + {}^{4}_{2}He $$

Respuesta: ${}^{16}_{8}O(p, \alpha){}^{13}_{7}N$.

▲ **Figura 21.7 CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire), Ginebra, Suiza.** Las partículas se aceleran a energías muy altas haciéndolas circular a través de los imanes del anillo, el cual tiene una circunferencia de 27 km.

Aceleración de partículas cargadas

Las partículas con carga, como las partículas alfa, deben moverse muy rápido para superar la repulsión electrostática entre ellas y el núcleo objetivo. A mayor carga nuclear en el proyectil o en el objetivo, más rápido deberá moverse el proyectil para provocar una reacción nuclear. Se han desarrollado muchos métodos para acelerar las partículas con carga, utilizando campos magnéticos y electrostáticos fuertes. Estos **aceleradores de partículas**, popularmente conocidos como "rompeátomos", tienen los nombres de *ciclotrón* y *sincrotón*. La figura 21.6 ◄ ilustra al ciclotrón. Los electrodos huecos en forma de D se conocen como "des". Las partículas proyectil se introducen en una cámara al vacío dentro del ciclotrón. Después se aceleran las partículas haciendo que los des tengan alternadamente carga positiva y negativa. Los imanes colocados por arriba y por debajo de los des mantienen a las partículas moviéndose en una trayectoria espiral hasta que finalmente son desviadas hacia fuera del ciclotrón y surgen para impactar a la sustancia objetivo. Los aceleradores de partículas se utilizan para sintetizar elementos pesados, para investigar la estructura fundamental de la materia y por último para contestar preguntas sobre el comienzo del universo. La figura 21.7 ◄ muestra una vista aérea del CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire), la Organización Europea para la Investigación Nuclear, cerca de Ginebra, Suiza.

Uso de neutrones

La mayoría de los isótopos sintéticos utilizados en medicina e investigación científica se preparan utilizando neutrones como proyectiles. Debido a que los neutrones son neutros, no son repelidos por el núcleo. Como consecuencia, no necesitan ser acelerados, como las partículas con carga, para originar reacciones nucleares. Los neutrones necesarios se producen mediante las reacciones que se llevan a cabo en los reactores nucleares. Por ejemplo, el cobalto-60, el cual se utiliza en la radioterapia contra el cáncer, se produce por medio de la captura de neutrones. El hierro-58 se coloca en un reactor nuclear, en donde los neutrones lo bombardean. Se lleva a cabo la siguiente secuencia de reacciones:

$$^{58}_{26}\text{Fe} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{59}_{26}\text{Fe} \qquad [21.9]$$

$$^{59}_{26}\text{Fe} \longrightarrow ^{59}_{27}\text{Co} + ^{0}_{-1}\text{e} \qquad [21.10]$$

$$^{59}_{27}\text{Co} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{60}_{27}\text{Co} \qquad [21.11]$$

PIÉNSELO UN POCO

¿Es posible acelerar neutrones en un acelerador de partículas, utilizando campos electrostáticos o magnéticos?, ¿por qué?

Elementos transuránicos

Las transmutaciones artificiales se han utilizado para producir los elementos con número atómico superior a 92. Estos elementos se conocen como **elementos transuránicos** debido a que se presentan inmediatamente después del uranio en la tabla periódica. Los elementos 93 (neptunio, Np) y 94 (plutonio, Pu) fueron descubiertos en 1940. Éstos se produjeron bombardeando uranio-238 con neutrones:

$$^{238}_{92}\text{U} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{239}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{239}_{93}\text{Np} + ^{0}_{-1}\text{e} \qquad [21.12]$$

$$^{239}_{93}\text{Np} \longrightarrow ^{239}_{94}\text{Pu} + ^{0}_{-1}\text{e} \qquad [21.13]$$

Los elementos con números atómicos todavía más grandes por lo regular se forman en pequeñas cantidades en aceleradores de partículas. Por ejemplo, el curio-242 se forma cuando un objetivo (o blanco) de plutonio-239 se bombardea con partículas alfa aceleradas:

$$^{239}_{94}\text{Pu} + ^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow ^{242}_{96}\text{Cm} + ^{1}_{0}\text{n} \qquad [21.14]$$

En 1944 un equipo de científicos europeos sintetizó el elemento 111 mediante el bombardeo de un objetivo de bismuto durante varios días con un haz de átomos de níquel:

$$^{209}_{83}\text{Bi} + ^{64}_{28}\text{Ni} \longrightarrow ^{272}_{111}\text{X} + ^{1}_{0}\text{n}$$

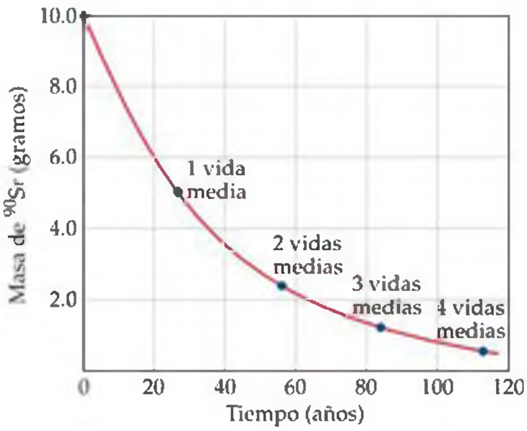
Sorprendentemente su descubrimiento se basó en la detección de sólo tres átomos del nuevo elemento. Los núcleos son de vida media muy corta y experimentaron una desintegración alfa a milisegundos de su síntesis. En 2004 los científicos informaron la síntesis de los elementos 113 y 115. Al momento de la publicación de este libro, estos resultados aún tenían que ser confirmados, aunque los resultados parecen promisorios. En 2006 se presentó la evidencia del elemento 118. Aún no se han elegido los nombres y los símbolos de estos nuevos elementos.

21.4 VELOCIDADES DE DESINTEGRACIÓN RADIACTIVA

Algunos radioisótopos, como el uranio-238, se encuentran en la naturaleza, aunque no son estables. Otros radioisótopos no existen en la naturaleza, aunque pueden sintetizarse en reacciones nucleares. Para comprender esta diferencia, debemos reconocer que distintos núcleos experimentan desintegraciones radiactivas a diferentes velocidades. Muchos radioisótopos se desintegran casi por completo en cuestión de segundos o menos, por lo que no los encontramos en la naturaleza. Por otra parte, el uranio-238 se desintegra muy lentamente. Por lo tanto, a pesar de su inestabilidad, aún podemos observar lo que queda desde que se formó en el universo hace mucho tiempo.

TABLA 21.4 ■ Vidas medias y tipo de desintegración de varios radioisótopos

	Isótopo	Vida media (años)	Tipo de desintegración
Radioisótopos naturales	$^{238}_{92}U$	4.5×10^9	Alfa
	$^{235}_{92}U$	7.0×10^8	Alfa
	$^{232}_{90}Th$	1.4×10^{10}	Alfa
	$^{40}_{19}K$	1.3×10^9	Beta
	$^{14}_{6}C$	5715	Beta
Radioisótopos sintéticos	$^{239}_{94}Pu$	24,000	Alfa
	$^{137}_{55}Cs$	30	Beta
	$^{90}_{38}Sr$	28.8	Beta
	$^{131}_{53}I$	0.022	Beta



▲ **Figura 21.8 Desintegración de una muestra de 10.0 g de $^{90}_{38}Sr$ ($t_{1/2}$ = 28.8 años).**

La desintegración radiactiva es un proceso cinético de primer orden. Recuerde que un proceso de primer orden tiene una **vida media** característica, la cual es el tiempo requerido para que la mitad de cualquier cantidad dada de una sustancia reaccione. ∞ (Sección 14.4) Las velocidades de desintegración de los núcleos por lo regular se expresan en términos de sus vidas medias. Cada isótopo tiene su propia vida media característica. Por ejemplo, la vida media del estroncio-90 es 28.8 años. Si comenzamos con 10.0 g de estroncio-90, sólo 5.0 g de ese isótopo quedarían después de 28.8 años, y sólo 2.5 g después de otros 28.8 años, y así sucesivamente. El estroncio-90 se desintegra a itrio-90:

$$^{90}_{38}Sr \longrightarrow ^{90}_{39}Y + ^{0}_{-1}e \qquad [21.15]$$

La figura 21.8 ◄ muestra la pérdida del estroncio-90 como una función del tiempo.

Se conocen vidas medias tan cortas como millonésimas de segundo y tan grandes como miles de millones de años. Las vidas medias de algunos radioisótopos aparecen en la tabla 21.4 ▲. Una característica importante de las vidas medias de las desintegraciones nucleares es que no se ven afectadas por condiciones externas como la temperatura, presión o estado de combinación química. Por lo tanto, a diferencia de las sustancias químicas tóxicas, los átomos radiactivos no pueden volverse inofensivos mediante una reacción química o algún otro tratamiento práctico. En este punto nada puede hacerse, más que dejar que estos núcleos pierdan radiactividad en sus velocidades características. Mientras tanto debemos tomar precauciones para evitar que los radioisótopos, como los que se producen en las plantas de energía nuclear, ∞ (Sección 21.7) lleguen al ambiente debido al daño que la radiación puede ocasionar.

EJERCICIO RESUELTO 21.6 | Cálculo que involucra vidas medias

La vida media del cobalto-60 es de 5.3 años. ¿Cuánto queda de una muestra de 1.000 mg de cobalto-60 después de un periodo de 15.9 años?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la vida media del cobalto-60 y se nos pide calcular la cantidad de cobalto-60 que queda de una muestra inicial de 1.000 mg después de un periodo de 15.9 años.

Estrategia: Utilizaremos el hecho de que la vida media de un proceso de desintegración de primer orden es una constante.

Resolución: Observamos que $5.3 \times 3 = 15.9$. Por lo tanto, un periodo de 15.9 años representa tres vidas medias del cobalto-60. Al final de una vida media quedan 0.500 mg de cobalto-60, al final de dos vidas medias quedan 0.250 mg y al final de tres vidas medias quedan 0.125 mg.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El carbono-11, utilizado para la obtención de imágenes médicas, tiene una vida media de 20.4 min. Se forman núclidos de carbono-11 y después los átomos de carbono se incorporan en un compuesto apropiado. La muestra resultante se inyecta a un paciente y se obtiene la imagen médica. Si todo el proceso requiere de cinco vidas medias, ¿qué porcentaje del carbono-11 original queda en ese tiempo?
Respuesta: 3.12%.

Fechado radiométrico

Debido a que la vida media de cualquier núclido en particular es constante, la vida media puede servir como un reloj nuclear para determinar la antigüedad de diferentes objetos. Al método de fechado de objetos basado en sus isótopos y en las abundancias de los isótopos se le conoce como fechado radiométrico.

Por ejemplo, el carbono-14 se ha utilizado para determinar la antigüedad de materiales orgánicos (Figura 21.9 ▶). Esta técnica se conoce como fechado por radiocarbono (o datación por radiocarbono). El procedimiento se basa en la formación de carbono-14 mediante la captura de neutrones solares de la atmósfera superior:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}p \qquad [21.16]$$

Esta reacción proporciona una pequeña pero razonable fuente constante de carbono-14. El carbono-14 es radiactivo, y experimenta una desintegración beta con una vida media de 5715 años:

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}e \qquad [21.17]$$

El carbono-14 se incorpora en dióxido de carbono, el cual a su vez se incorpora, a través de la fotosíntesis, en moléculas más complejas que contienen carbono dentro de las plantas. Cuando los animales comen las plantas, el carbono-14 se incorpora dentro de ellos. Debido a que una planta o animal vivos tienen una ingesta constante de compuestos de carbono, es posible mantener una relación de carbono-14 a carbono-12 que es casi idéntica a la de la atmósfera. Sin embargo, una vez que el organismo muere, ya no ingiere compuestos de carbono para abastecer de nuevo el carbono-14 que se pierde por la desintegración radiactiva. Por lo tanto, la relación de carbono-14 a carbono-12 disminuye. Al medir esta relación y al compararla con la de la atmósfera, podemos estimar la antigüedad de un objeto. Por ejemplo, si la razón disminuye a la mitad de la que corresponde a la atmósfera, podemos concluir que el objeto tiene una vida media, o 5715 años de antigüedad. Este método no puede utilizarse para estimar el tiempo que tienen los objetos más antiguos que 50,000 años aproximadamente. Después de este tiempo la radiactividad es demasiado baja para medirla con exactitud.

▲ **Figura 21.9 Fechado por radiocarbono.** Esta máquina, un acelerador lineal, analiza la cantidad de carbono-14 en el dióxido de carbono producido por la combustión de una muestra en oxígeno. La relación de carbono-14 a carbono-12 está relacionada con el tiempo desde la muerte del animal o la planta que se está investigando.

En el fechado por radiocarbono, una suposición razonable es que la relación de carbono-14 a carbono-12 en la atmósfera ha sido relativamente constante durante los últimos 50,000 años. Sin embargo, debido a que las variaciones en la actividad solar controlan la cantidad producida de carbono-14 en la atmósfera, la relación carbono-14/carbono-12 puede variar. Podemos hacer correcciones para este efecto, utilizando otros tipos de fechado. Recientemente los científicos han comparado el fechado por carbono-14 con información sobre los anillos de los árboles, corales, sedimentos de los lagos, centros de hielo y otras fuentes naturales para corregir las variaciones en el "reloj" del carbono-14 de hasta 26,000 años.

También es posible utilizar otros isótopos para estimar la antigüedad de otros tipos de objetos. Por ejemplo, se necesitan 4.5×10^9 años para que la mitad de una muestra de uranio-238 se desintegre en plomo-206. Por lo tanto, la antigüedad de las rocas que contienen uranio puede determinarse midiendo la relación de plomo-206 a uranio-238. Si el plomo-206 se hubiera incorporado de alguna forma a la roca mediante procesos químicos normales, en lugar de hacerlo mediante una desintegración radiactiva, la roca también contendría grandes cantidades del isótopo más abundante plomo-208. En ausencia de grandes cantidades de este isótopo "geonormal" del plomo, se asume que todo el plomo-206 fue en alguna época uranio-238.

Las rocas más antiguas encontradas en la Tierra datan de aproximadamente 3×10^9 años. Esta antigüedad indica que la corteza terrestre ha sido sólida durante al menos este tiempo. Los científicos estiman que se necesitaron entre 1×10^9 a 1.5×10^9 años para que la Tierra se enfriara y su superficie se solidificara, lo que indica que la edad de la Tierra es de 4.5×10^9 años (entre cuatro mil y cuatro mil quinientos millones de años).

Cálculos basados en la vida media

Hasta ahora nuestra explicación ha sido principalmente cualitativa. Ahora consideraremos el tema de las vidas medias desde un punto de vista más cuantitativo. Este enfoque nos permite responder a preguntas como las siguientes: ¿cómo determinamos la vida media del uranio-238? De forma similar, ¿cómo determinamos cuantitativamente la antigüedad de un objeto?

La desintegración radiactiva es un proceso cinético de primer orden. Por lo tanto, su velocidad es proporcional al número de núcleos radiactivos, N, en la muestra:

$$\text{Velocidad} = kN \quad [21.18]$$

La constante de velocidad de primer orden, k, se conoce como *constante de desintegración*. A la velocidad a la que una muestra se desintegra se le llama **actividad**, y con frecuencia se expresa como el número de desintegraciones observadas por unidad de tiempo. El **becquerel** (Bq) es la unidad SI para expresar la actividad de una fuente de radiación en particular (es decir, la velocidad a la que ocurren las desintegraciones nucleares). Un becquerel se define como una desintegración nuclear por segundo. Una unidad más antigua, aunque todavía muy utilizada, para la actividad es el **curie** (Ci), definido como 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo, que es la velocidad de desintegración de 1 g de radio. Entonces, una muestra de 4.0 mCi de cobalto-60 experimenta $(4.0 \times 10^{-3}) \times (3.7 \times 10^{10}$ desintegraciones por segundo) $= 1.5 \times 10^{8}$ desintegraciones por segundo y tiene una actividad de 1.5×10^{8} Bq. Cuando una muestra radiactiva se desintegra, la cantidad de radiación que emana de la muestra también se desintegra. Por ejemplo, la vida media del cobalto-60 es de 5.26 años. La muestra de 4.0 mCi de cobalto-60 tendría, después de 5.26 años, una actividad radiactiva de 2.0 mCi, o 7.5×10^{7} Bq.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué una desintegración radiactiva espontánea no puede ser un proceso cinético de orden cero o de segundo orden?

Como vimos en la sección 14.4, una ley de velocidad de primer orden puede transformarse en la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt \quad [21.19]$$

En esta ecuación, t es el intervalo de tiempo de desintegración, k es la constante de desintegración, N_0 es el número inicial de núcleos (al tiempo cero) y N_t es el número que queda después del intervalo de tiempo. Tanto la masa de un radioisótopo específico como su actividad son proporcionales al número de núcleos radiactivos. Entonces, tanto la relación de la masa en cualquier tiempo t con respecto a la masa al tiempo $t = 0$, o la relación de las actividades al tiempo t y al tiempo $t = 0$ pueden ser sustituidas por N_t/N_0 en la ecuación 21.19.

A partir de la ecuación 21.19 podemos obtener la relación entre la constante de desintegración, k, y la vida media, $t_{1/2}$. ∞ (Sección 14.4)

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} \quad [21.20]$$

Por lo tanto, si conocemos el valor de la constante de desintegración o el de la vida media, podemos calcular el valor de la otra.

PIÉNSELO UN POCO

(a) ¿Duplicar la masa de una muestra radiactiva cambia la cantidad de radiactividad que presenta la muestra? **(b)** ¿Duplicar la masa cambia la vida media de la desintegración radiactiva?

EJERCICIO RESUELTO 21.7 | **Cálculo de la antigüedad de un mineral**

Una roca contiene 0.257 mg de plomo-206 por cada miligramo de uranio-238. La vida media de desintegración del uranio-238 a plomo-206 es de 4.5×10^{9} años. ¿Qué tan antigua es la roca?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos indica que la muestra de la roca tiene cierta cantidad de plomo-206 por cada unidad de peso del uranio-238 y se nos pide estimar la antigüedad de la roca.

Estrategia: El plomo-206 es el producto de la desintegración radiactiva del uranio-228. Asumiremos que la única fuente de plomo-206 en la roca proviene de la desintegración del uranio-238, con una vida media conocida. Para aplicar las expresiones cinéticas de primer orden (Ecuaciones 21.19 y 21.20) y calcular el tiempo que ha pasado desde que se formó la roca, primero debemos calcular cuánto uranio-238 había en un principio por cada miligramo que hay en la actualidad.

Resolución: Asumamos que la roca actualmente contiene 1.000 mg de uranio-238 y por lo tanto 0.257 mg de plomo-206. Por lo tanto la cantidad de uranio-238 en la roca cuando se formó por primera vez es igual a 1.000 mg más la cantidad que se ha desintegrado en plomo-206. Debido a que la masa de los átomos de plomo no es la misma que la de los átomos de uranio, no podemos simplemente sumar 1.000 mg y 0.257 mg. Tenemos que multiplicar la masa presente de plomo-206 (0.257 mg) por la relación del número de masa del uranio con el del plomo, en el que se ha desintegrado. El total original de $^{238}_{92}U$ entonces era

$$\text{Original } ^{238}_{92}U = 1.000 \text{ mg} + \frac{238}{206}(0.257 \text{ mg})$$
$$= 1.297 \text{ mg}$$

Utilizando la ecuación 21.20 podemos calcular la constante de desintegración para el proceso a partir de su vida media:

$$k = \frac{0.693}{4.5 \times 10^9 \text{ años}} = 1.5 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}$$

Si reacomodamos la ecuación 21.19 para despejar el tiempo, t, y sustituimos las cantidades conocidas obtenemos

$$t = -\frac{1}{k}\ln\frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{1.5 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}}\ln\frac{1.000}{1.297} = 1.7 \times 10^9 \text{ años}$$

Comentario: Si quiere comprobar este resultado, podría utilizar el hecho de que el uranio-237 se desintegra en plomo-207 con una vida media de 7×10^8 años, y medir las cantidades relativas de uranio-237 y plomo-207 en la roca.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Un objeto de madera de una zona arqueológica está sujeto a un fechado por radiocarbono. Resultó que la actividad de la muestra que se debe al ^{14}C es de 11.6 desintegraciones por segundo. La actividad de una muestra de carbono con la misma masa tomada de la madera nueva es de 15.2 desintegraciones por segundo. La vida media del ^{14}C es 5715 años. ¿Cuál es la antigüedad de la muestra arqueológica?
Respuesta: 2230 años.

EJERCICIO RESUELTO 21.8 | Cálculos que involucran la desintegración radiactiva

Si comenzamos con 1.000 g de estroncio-90, quedarán 0.953 g después de 2.00 años. **(a)** ¿Cuál es la vida media del estroncio-90? **(b)** ¿Cuánto estroncio-90 quedará después de 5.00 años? **(c)** ¿Cuál es la actividad inicial de la muestra en Bq y Ci?

SOLUCIÓN

(a) Análisis: Se nos pide calcular una vida media, $t_{1/2}$, de acuerdo con los datos que nos indican cuánto de un núcleo radiactivo se ha desintegrado en un periodo determinado ($N_0 = 1.000$ g, $N_t = 0.953$ g y $t = 2.00$ años).

Estrategia: Primero calculamos la constante de velocidad para la desintegración, k, y después la utilizamos para calcular $t_{1/2}$.

Resolución: De la ecuación 21.19 despejamos la constante de desintegración, k, y luego utilizamos la ecuación 21.20 para calcular la vida media, $t_{1/2}$:

$$k = -\frac{1}{t}\ln\frac{N_t}{N_0} = -\frac{1}{2.00 \text{ años}}\ln\frac{0.953 \text{ g}}{1.000 \text{ g}}$$
$$= -\frac{1}{2.00 \text{ años}}(-0.0481) = 0.0241 \text{ años}^{-1}$$
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.0241 \text{ años}^{-1}} = 28.8 \text{ años}$$

(b) Análisis: Se nos pide calcular la cantidad que queda de un radionúclido después de un periodo dado.

Estrategia: Debemos calcular la cantidad de estroncio al tiempo t, N_t, utilizando la cantidad inicial, N_0, y la constante de velocidad de desintegración, k, calculada en el inciso (a).

Resolución: De nuevo utilizamos la ecuación 21.19, con $k = 0.0241$ años^{-1}, y obtenemos

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt = -(0.0241 \text{ años}^{-1})(5.00 \text{ años}) = -0.120$$

Calculamos N_t/N_0 a partir de $\ln(N_t/N_0) = -0.120$, utilizando la función e^x o INV LN de una calculadora:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-0.120} = 0.887$$

Como $N_0 = 1.000$ g, tenemos

$$N_t = (0.887)N_0 = (0.887)(1.000 \text{ g}) = 0.887 \text{ g}$$

(c) Análisis: Se nos pide calcular la actividad de la muestra en becquerels y curies.

Estrategia: Primero debemos calcular el número de desintegraciones por segundo por átomo y después multiplicarlo por el número de átomos en la muestra.

Resolución: El número de desintegraciones por átomo por segundo está dado mediante la constante de velocidad, k.

$$k = \left(\frac{0.0241}{\text{años}}\right)\left(\frac{1 \text{ año}}{365 \text{ días}}\right)\left(\frac{1 \text{ día}}{24 \text{ h}}\right)\left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}}\right) = 7.64 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$$

Para obtener el número total de desintegraciones por segundo, calculamos el número de átomos en la muestra. Multiplicamos esta cantidad por k, donde expresamos k como el número de desintegraciones por átomo por segundo, para obtener el número de desintegraciones por segundo:

$$(1.000 \text{ g } ^{90}\text{Sr})\left(\frac{1 \text{ mol } ^{90}\text{Sr}}{90 \text{ g } ^{90}\text{Sr}}\right)\left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos Sr}}{1 \text{ mol } ^{90}\text{Sr}}\right) = 6.7 \times 10^{21} \text{ átomos } ^{90}\text{Sr}$$

$$\text{Desintegraciones totales/s} = \left(\frac{7.64 \times 10^{-10} \text{ desintegraciones}}{\text{átomo} \cdot \text{s}}\right)(6.7 \times 10^{21} \text{ átomos})$$
$$= 5.1 \times 10^{12} \text{ desintegraciones/s}$$

Debido a que un Bq es una desintegración por segundo, la actividad es sólo 5.1×10^{12} Bq. La actividad en Ci está dada por

$$(5.1 \times 10^{12} \text{ desintegraciones/s})\left(\frac{1 \text{ Ci}}{3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones/s}}\right) = 1.4 \times 10^{2} \text{ Ci}$$

Sólo hemos utilizado dos cifras significativas en los productos de estos cálculos, debido a que no conocemos el peso atómico del ^{90}Sr con más de dos cifras significativas sin buscarlo en una fuente especial.

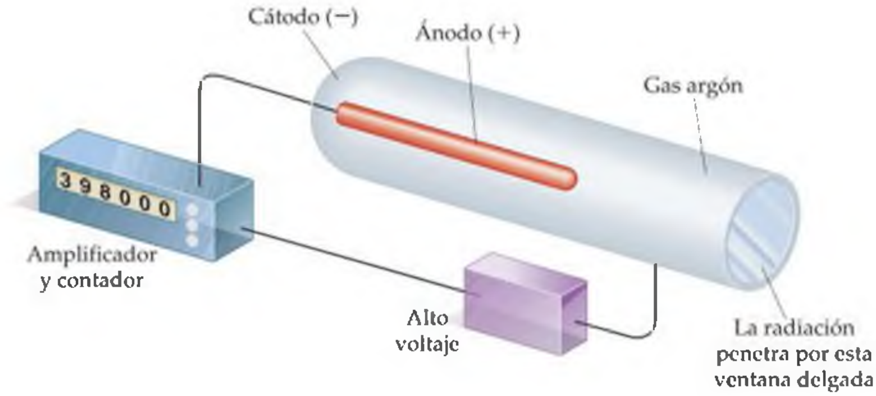
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Una muestra que va a utilizarse para obtener imágenes médicas está marcada con ^{18}F, el cual tiene una vida media de 110 min. ¿Qué porcentaje de la actividad original de la muestra permanece después de 300 min?
Respuesta: 15.1%.

21.5 DETECCIÓN DE RADIACTIVIDAD

Se ha ideado una variedad de métodos para detectar las emisiones de sustancias radiactivas. Henri Becquerel descubrió la radiactividad debido a que la radiación ocasionaba que las placas fotográficas se velaran. Las placas y películas fotográficas se han utilizado durante mucho tiempo para detectar la radiactividad. La radiación afecta la película fotográfica de forma muy parecida a como lo hacen los rayos X.

▲ **Figura 21.10** **Dosímetro de placa.** Las placas como la que porta este trabajador se utilizan para vigilar el grado al que una persona ha estado expuesta a radiación de alta energía. La dosis de radiación se determina por el grado en que se vela la película fotográfica del dosímetro. Vigilar la radiación de esta forma ayuda a prevenir la sobreexposición de las personas cuyos empleos requieren que utilicen materiales radiactivos o rayos X.



▲ **Figura 21.11** **Dibujo esquemático de un contador Geiger.**

La película puede utilizarse cuidadosamente para dar una medida cuantitativa de la actividad. Entre más se expone a la radiación, más oscura es el área del negativo revelado. Las personas que trabajan con sustancias radiactivas portan placas de película fotográfica para registrar su grado de exposición a la radiación (Figura 21.10 ▲).

La radiactividad también puede detectarse y medirse mediante un dispositivo conocido como contador Geiger. El funcionamiento de un contador Geiger se basa en la ionización de la materia ocasionada por radiación. Los iones y electrones producidos por la radiación ionizante permiten la conducción de una corriente eléctrica. El diseño básico de un contador Geiger aparece en la figura 21.11 ▲. Éste consiste en un tubo metálico lleno de gas. El cilindro tiene una "ventana" fabricada con un material que puede ser penetrado por rayos alfa, beta o gamma. En el centro del tubo hay un alambre. El alambre está conectado a una terminal de una fuente de corriente directa y el cilindro metálico está conectado a la otra terminal. La corriente fluye entre el alambre y el cilindro metálico siempre que la radiación entrante produzca iones. La pulsación de corriente generada cuando la radiación entra al tubo es amplificada; cada pulsación se cuenta como una medida de la cantidad de radiación.

PIÉNSELO UN POCO

¿Los rayos alfa, beta y gamma pasarán a través de la ventana del tubo de detección de un contador Geiger con la misma eficiencia?

Ciertas sustancias que son excitadas electrónicamente por radiación también pueden utilizarse para detectar y medir la radiación. Por ejemplo, algunas sustancias excitadas por radiación emiten luz conforme los electrones regresan a sus estados de más baja energía. A estas sustancias se les conoce como *fósforos*. Sustancias diferentes responden a partículas distintas. Por ejemplo, el sulfuro de zinc responde a las partículas alfa. Un instrumento llamado **contador de centelleo** (Figura 21.12 ▶) se utiliza para detectar y medir la radiación, de acuerdo con los diminutos destellos de luz producidos cuando la radiación incide a un fósforo idóneo. Los destellos se magnifican electrónicamente y se cuentan para medir la cantidad de radiación.

▲ **Figura 21.12** **Contador de centelleo.** Estos contadores se utilizan para medir de manera cuantitativa el nivel de radiación.

Radiotrazadores

Debido a que los radioisótopos pueden detectarse con mucha facilidad, éstos se pueden utilizar para seguir un elemento a través de sus reacciones químicas. Por ejemplo, se ha estudiado la incorporación de átomos de carbono del CO_2 en la glucosa durante la fotosíntesis utilizando CO_2 que contiene carbono-14:

$$6\,^{14}CO_2 + 6\,H_2O \xrightarrow[\text{Clorofila}]{\text{Luz solar}} {}^{14}C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \qquad [21.21]$$

Se dice que el CO_2 se "marca" con el carbono-14. El uso del carbono-14 como marcador proporciona evidencia experimental directa de que el dióxido de carbono del ambiente se convierte químicamente en glucosa en las plantas. Experimentos de marcado análogos para el oxígeno, utilizando el oxígeno-18, muestran que el O_2 que se produce durante la fotosíntesis proviene del agua y no del dióxido de carbono. Cuando es posible aislar y purificar intermediarios y productos de las reacciones, se puede utilizar a los dispositivos de detección como los contadores de centelleo, para "seguir" al radioisótopo conforme se mueve del material inicial a través de los diversos compuestos intermedios hasta el producto final. Estos tipos de experimentos son útiles para identificar las etapas elementales de un mecanismo de reacción. (Sección 14.6)

El uso de radioisótopos es posible debido a que todos los isótopos de un elemento tienen en esencia propiedades químicas idénticas. Cuando se mezcla una pequeña cantidad de un radioisótopo con los isótopos estables naturales del mismo elemento, todos los isótopos experimentan juntos las mismas reacciones. La trayectoria del elemento es revelada por la radiactividad del radioisótopo. Como el radioisótopo puede utilizarse para trazar la trayectoria del elemento, se le conoce como **radiotrazador**.

La química y la vida APLICACIONES MÉDICAS DE LOS RADIOTRAZADORES

Los radiotrazadores se han utilizado mucho como herramientas de diagnóstico en medicina. La tabla 21.5 ▼ menciona algunos radiotrazadores y sus usos. Estos radioisótopos se incorporan en un compuesto que se administra al paciente, en general por vía intravenosa. El uso de estos isótopos para diagnóstico se basa en la capacidad del compuesto radiactivo de ubicarse y concentrarse en el órgano o tejido en investigación. Por ejemplo, el yodo-131 se ha utilizado para probar la actividad de la glándula tiroides. Esta glándula es el único usuario importante de yodo en el cuerpo. El paciente bebe una disolución de NaI que contiene yodo-131. Sólo se utiliza una pequeña cantidad para que el paciente no reciba una dosis nociva de radiactividad. Un contador Geiger que se coloca cerca de la tiroides, en la región del cuello, determina la capacidad de la tiroides para incorporar el yodo. Una tiroides normal absorbe en pocas horas cerca del 12% del yodo.

TABLA 21.5 ■ Algunos radionúclidos que se utilizan como radiotrazadores

Núclido	Vida media	Área del cuerpo en estudio
Yodo-131	8.04 días	Tiroides
Hierro-59	44.5 días	Glóbulos rojos
Fósforo-32	14.3 días	Ojos, hígado, tumores
Tecnecio-99	6.0 horas	Corazón, huesos, hígado y pulmones
Talio-201	73 horas	Corazón, arterias
Sodio-24	14.8 horas	Sistema circulatorio

Las aplicaciones médicas de los radiotrazadores se ilustran todavía más mediante la tomografía de emisión de positrones (TEP). La TEP se utiliza para el diagnóstico clínico de muchas enfermedades. En este método se inyectan al paciente los compuestos que contienen radionúclidos, los cuales se desintegran por la emisión de positrones. Estos compuestos se eligen de modo que permitan a los investigadores dar seguimiento al flujo sanguíneo, a la proporción metabólica de oxígeno y glucosa, y otras funciones biológicas. Algunos de los trabajos más interesantes involucran el estudio del cerebro, el cual depende de la glucosa para obtener la mayor parte de su energía. Los cambios en cómo metaboliza este azúcar o cómo lo utiliza el cerebro pueden indicar una enfermedad como el cáncer, epilepsia, Parkinson o esquizofrenia.

El compuesto a detectar en el paciente debe marcarse con un radionúclido que sea un emisor de positrones. Los núclidos más utilizados son el carbono-11 (vida media 20.4 min), flúor-18 (vida media 110 min), oxígeno-15 (vida media 2 min) y nitrógeno-13 (vida media 10 min). Por ejemplo, la glucosa puede marcarse con ^{11}C. Debido a que las vidas medias de los emisores de positrones son muy cortas, el químico debe incorporar rápidamente al radionúclido en el azúcar u otra molécula apropiada e inyectar el compuesto de inmediato. El paciente es colocado en un instrumento complejo que mide la emisión de positrones y construye una imagen por computadora del órgano en el que se localiza el compuesto emisor. La naturaleza de esta imagen proporciona indicios acerca de la presencia de una enfermedad o de otra anormalidad, y ayuda a los investigadores médicos a comprender cómo una enfermedad específica afecta el funcionamiento del cerebro.

***Ejercicio relacionado:* 21.53.**

21.6 CAMBIOS DE ENERGÍA EN LAS REACCIONES NUCLEARES

Las energías asociadas con las reacciones nucleares pueden analizarse con la ayuda de la famosa ecuación de Einstein, la cual relaciona la masa y la energía:

$$E = mc^2 \qquad [21.22]$$

En esta ecuación, E significa energía, m masa y c la velocidad de la luz, 2.9979×10^8 m/s. Esta ecuación establece que la masa y la energía de un objeto son proporcionales. Si un sistema pierde masa, pierde energía (exotérmico); si gana masa, gana energía (endotérmico). Debido a que la constante de proporcionalidad de la ecuación, c^2, es un número muy grande, incluso cambios pequeños en la masa son acompañados por grandes cambios de energía.

Los cambios de masa en las reacciones químicas son muy pequeños para poder detectarlos. Por ejemplo, el cambio de masa asociado con la combustión de 1 mol de CH_4 (un proceso exotérmico) es -9.9×10^{-9} g. Como el cambio de masa es demasiado pequeño, es posible tratar a las reacciones químicas como si la masa se conservara.

Los cambios de masa y los cambios de energía asociados en las reacciones nucleares son mucho mayores que aquellos de las reacciones químicas. Por ejemplo, el cambio de masa que acompaña a la desintegración radiactiva de un mol de uranio-238 es 50,000 veces mayor que el correspondiente a la combustión de 1 mol de CH_4. Analicemos el cambio de energía en la reacción nuclear

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

Los núcleos de esta reacción tienen las siguientes masas: $^{238}_{98}$U, 238.0003 uma; $^{234}_{90}$Th, 233.9942 uma, y $^{4}_{2}$He, 4.0015 uma. El cambio de masa, Δm, es la masa total de los productos menos la masa total de los reactivos. Entonces, el cambio de masa para la desintegración de un *mol* de uranio-238 puede expresarse en gramos:

$$233.9942 \text{ g} + 4.0015 \text{ g} - 238.0003 \text{ g} = -0.0046 \text{ g}$$

El hecho de que el sistema haya perdido masa indica que el proceso es exotérmico. Todas las reacciones nucleares espontáneas son exotérmicas.

El cambio de energía por mol asociado con esta reacción se calcula utilizando la ecuación de Einstein:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta(mc^2) = c^2 \, \Delta m \\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2(-0.0046 \text{ g})\left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right) \\ &= -4.1 \times 10^{11} \frac{\text{kg-m}^2}{\text{s}^2} = -4.1 \times 10^{11} \text{ J} \end{aligned}$$

Observe que el Δm se convierte a kilogramos, la unidad SI de la masa, para obtener ΔE en joules, la unidad SI de la energía. El signo negativo del cambio de energía indica que se libera energía en la reacción; en este caso, más de 400 mil millones de joules por mol de uranio!

EJERCICIO RESUELTO 21.9 | Cálculo del cambio de masa en una reacción nuclear

¿Cuánta energía se pierde o se gana cuando un mol de cobalto-60 experimenta una desintegración beta: $^{60}_{27}\text{Co} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{60}_{28}\text{Ni}$? La masa del átomo de $^{60}_{27}$Co es 59.933819 uma y la del átomo de $^{60}_{28}$Ni es 59.930788 uma.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular el cambio de energía de una reacción nuclear.

Estrategia: Primero debemos calcular el cambio de masa en el proceso. Contamos con las masas atómicas, pero necesitamos las masas de los núcleos en la reacción. Éstas las calculamos tomando en cuenta las masas de los electrones que contribuyen a las masas atómicas.

Resolución: Un átomo de $^{60}_{27}Co$ tiene 27 electrones. La masa de un electrón es 5.4858×10^{-4} uma. (Vea la lista de constantes fundamentales en la contraportada interior). Restamos la masa de los 27 electrones de la masa del *átomo* de $^{60}_{27}Co$ para encontrar la masa del *núcleo* $^{60}_{27}Co$:

$$59.933819 \text{ uma} - (27)(5.4858 \times 10^{-4} \text{ uma}) = 59.919007 \text{ uma (o } 59.919007 \text{ g/mol)}$$

Asimismo, para el $^{60}_{28}Ni$, la masa del núcleo es

$$59.930788 \text{ uma} - (28)(5.4858 \times 10^{-4} \text{ uma}) = 59.915428 \text{ uma (o } 59.915428 \text{ g/mol)}$$

El cambio de masa en la reacción nuclear es la masa total de los productos menos la masa del reactivo:

$$\begin{aligned}\Delta m &= \text{masa del electrón} + \text{masa del núcleo } ^{60}_{28}\text{Ni} - \text{masa del núcleo } ^{60}_{27}\text{Co} \\ &= 0.00054858 \text{ uma} + 59.915428 \text{ uma} - 59.919007 \text{ uma} \\ &= -0.003030 \text{ uma}\end{aligned}$$

Entonces, cuando se desintegra un mol de cobalto-60,

$$\Delta m = -0.003030 \text{ g}$$

Como la masa disminuye ($\Delta m < 0$), se libera energía ($\Delta E < 0$). La cantidad de energía liberada *por mol* de cobalto-60 se calcula por medio de la ecuación 21.22:

$$\begin{aligned}\Delta E &= c^2 \Delta m \\ &= (2.9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2(-0.003030 \text{ g})\left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right) \\ &= -2.723 \times 10^{11} \frac{\text{kg-m}^2}{\text{s}^2} = -2.723 \times 10^{11} \text{ J}\end{aligned}$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La emisión de positrones del ^{11}C, $^{11}_{6}C \longrightarrow ^{11}_{5}B + ^{0}_{1}e$, ocurre con la liberación de 2.87×10^{11} J por mol de ^{11}C. ¿Cuál es el cambio de masa por mol de ^{11}C en esta reacción nuclear?
Respuesta: -3.19×10^{-3} g.

Energías de enlace nuclear

En la década de 1930, los científicos descubrieron que las masas de los núcleos siempre son menores que las masas de los nucleones individuales de los que están formados. Por ejemplo, el núcleo de helio-4 tiene una masa de 4.00150 uma. La masa de un protón es 1.00728 uma y la de un neutrón es 1.00866 uma. Como consecuencia, dos protones y dos neutrones tienen una masa total de 4.03188 uma:

$$\begin{aligned}\text{Masa de dos protones} &= 2(1.00728 \text{ uma}) = 2.01456 \text{ uma} \\ \text{Masa de dos neutrones} &= 2(1.00866 \text{ uma}) = \underline{2.01732 \text{ uma}} \\ \text{Masa total} &= 4.03188 \text{ uma}\end{aligned}$$

La masa de los nucleones individuales es 0.03038 uma mayor que la del núcleo de helio-4:

$$\begin{aligned}\text{Masa de dos protones y dos neutrones} &= 4.03188 \text{ uma} \\ \text{Masa del núcleo } ^{4}_{2}\text{He} &= 4.00150 \text{ uma} \\ \text{Diferencia de masa} &= 0.03038 \text{ uma}\end{aligned}$$

La diferencia de masa entre un núcleo y los nucleones que lo constituyen se conoce como **defecto de masa**. El origen del defecto de masa se explica fácilmente si consideramos que es necesario agregar energía a un núcleo para romperlo en en protones y neutrones separados:

$$\text{Energía} + ^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow 2\,^{1}_{1}\text{p} + 2\,^{1}_{0}\text{n} \qquad [21.23]$$

La adición de energía a un sistema debe acompañarse con un aumento proporcional de masa. El cambio de masa para la conversión del helio-4 en nucleones se-

TABLA 21.6 ■ Defectos de masa y energías de enlace para tres núcleos

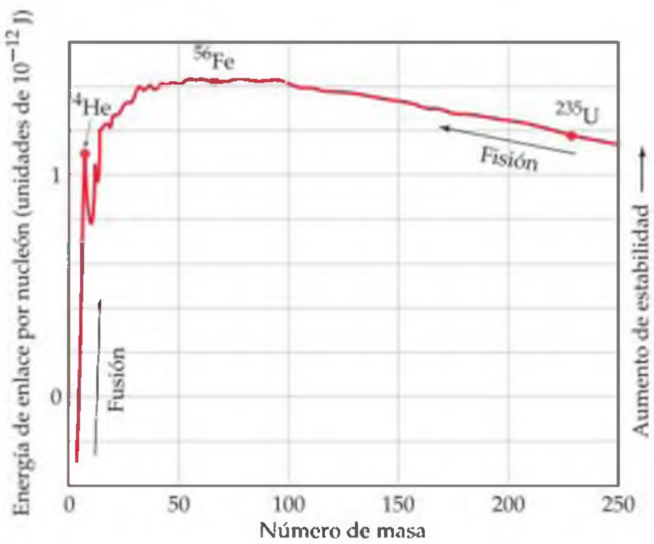
Núcleo	Masa del núcleo (uma)	Masa de nucleones individuales (uma)	Defecto de masa (uma)	Energía de enlace (J)	Energía de enlace por nucleón (J)
${}^{4}_{2}He$	4.00150	4.03188	0.03038	4.53×10^{-12}	1.13×10^{-12}
${}^{56}_{26}Fe$	55.92068	56.44914	0.52846	7.90×10^{-11}	1.41×10^{-12}
${}^{238}_{92}U$	238.00031	239.93451	1.93420	2.89×10^{-10}	1.21×10^{-12}

parados es $\Delta m = 0.03038$ uma, como se muestra en estos cálculos. La energía necesaria para este proceso es

$$\Delta E = c^2\,\Delta m$$
$$= (2.9979 \times 10^8\ \text{m/s})^2(0.03038\ \text{uma})\left(\frac{1\ \text{g}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{uma}}\right)\left(\frac{1\ \text{kg}}{1000\ \text{g}}\right)$$
$$= 4.534 \times 10^{-12}\ \text{J}$$

La energía necesaria para separar un núcleo en sus nucleones individuales se conoce como **energía de enlace nuclear**. A mayor energía de enlace, más estable es el núcleo frente a la descomposición. Las energías de enlace nucleares del helio-4 y de otros dos núcleos (hierro-56 y uranio-238) se comparan en la tabla 21.6 ▲. Las energías de enlace por nucleón (es decir, la energía de enlace de cada núcleo dividida entre el número total de nucleones en ese núcleo) también se comparan en la tabla.

Las energías de enlace por nucleón pueden utilizarse para comparar las estabilidades de diferentes combinaciones de nucleones (como 2 protones y 2 neutrones organizados como ${}^{4}_{2}He$ o 2 ${}^{2}_{1}H$). La figura 21.13 ▶ muestra la energía de enlace promedio por nucleón graficada en función del número de masa. La energía de enlace por nucleón al principio aumenta en magnitud conforme aumenta el número de masa, llegando aproximadamente a 1.4×10^{-12} J en el caso de los núcleos cuyos números de masa se encuentran en las cercanías del hierro-56. Después disminuye lentamente a aproximadamente 1.2×10^{-12} J en el caso de los núcleos muy pesados. Esta tendencia indica que los núcleos de números de masa intermedios se encuentran más unidos (y por lo tanto son más estables) que aquellos con números de masa más pequeños o más grandes. Esta tendencia tiene dos consecuencias importantes: primero, los núcleos pesados ganan estabilidad y por lo tanto liberan energía si se fragmentan en dos núcleos de tamaño mediano. Este proceso, conocido como **fisión**, se utiliza para generar energía en las plantas de energía nuclear. Segundo, se liberan cantidades de energía incluso más grandes si se combinan o fusionan núcleos muy ligeros para obtener núcleos más pesados. Este proceso de **fusión** es el proceso esencial de la producción de energía en el Sol.



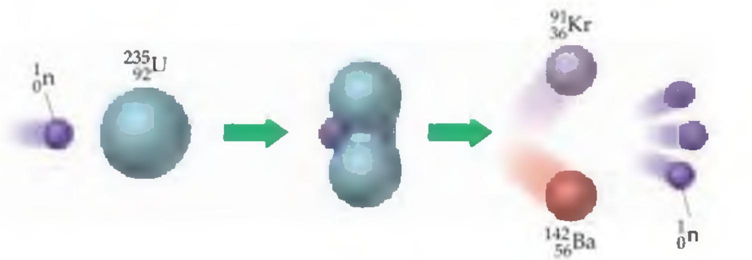
▲ **Figura 21.13 Energías de enlace nuclear.** La energía de enlace promedio por nucleón alcanza un máximo en un número de masa de 50 a 60 y después disminuye lentamente. Debido a estas tendencias, la fusión de los núcleos ligeros y la fisión de los núcleos pesados son procesos exotérmicos.

PIÉNSELO UN POCO

¿La fusión de dos núcleos estables que tienen números de masa en las cercanías de 100 podría ocasionar un proceso de liberación de energía?

21.7 ENERGÍA NUCLEAR: FISIÓN

De acuerdo con nuestra explicación sobre los cambios de energía en las reacciones nucleares, tanto la división de los núcleos pesados (fisión) como la unión de los núcleos ligeros (fusión) son procesos exotérmicos. Las plantas comerciales de energía nuclear y las formas más comunes de armamento nuclear dependen del proceso de fisión nuclear para su funcionamiento. La primera fisión nuclear descubierta fue la



▶ **Figura 21.14 Diagrama de la fisión del uranio-235.** El diagrama muestra sólo uno de los muchos patrones de fisión. En el proceso mostrado, se produce 3.5×10^{-11} J de energía por núcleo de ^{235}U.

del uranio-235. Este núcleo, así como los del uranio-233 y plutonio-239, se fisiona cuando es bombardeado por un neutrón de lento movimiento.* La figura 21.14 ▲. ilustra el proceso de fisión inducido. Un núcleo pesado puede dividirse de muchas maneras. Dos formas en las que se divide el núcleo de uranio-235 se muestran en las ecuaciones 21.24 y 21.25:

$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \longrightarrow ^{137}_{52}Te + ^{97}_{40}Zr + 2\,^{1}_{0}n \quad [21.24]$$

$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \longrightarrow ^{142}_{56}Ba + ^{91}_{36}Kr + 3\,^{1}_{0}n \quad [21.25]$$

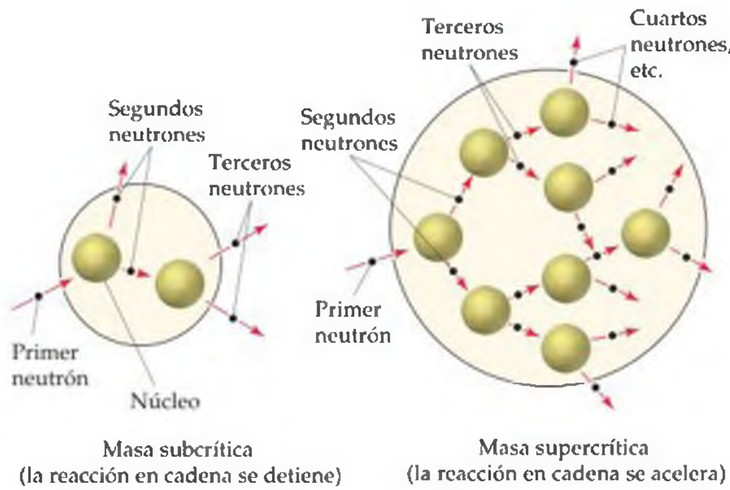
Se han encontrado más de 200 isótopos de 35 elementos entre los productos de la fisión del uranio-235. La mayoría de ellos son radiactivos.

En promedio se producen 2.4 neutrones por cada fisión de un núcleo de uranio-235. Si una fisión produce dos neutrones, estos dos neutrones pueden ocasionar dos fisiones adicionales. Por consiguiente, los cuatro neutrones liberados pueden producir cuatro fisiones, y así sucesivamente, como muestra la figura 21.15 ◀. El número de fisiones y la energía liberada se intensifican con rapidez, y si el proceso no es controlado, el resultado es una explosión violenta. Las reacciones que se multiplican de esta forma se conocen como **reacciones en cadena**.

▲ **Figura 21.15 Reacción de fisión en cadena.** Suponiendo que cada fisión produce dos neutrones, el proceso origina una aceleración en la velocidad de fisión, con el número de fisiones duplicándose potencialmente en cada etapa.

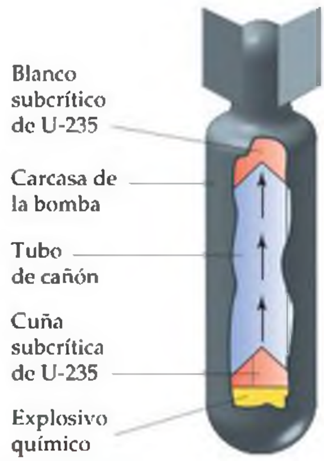
Para que ocurra una reacción de fisión en cadena, la muestra de un material fisionable debe tener una cierta masa mínima. De lo contrario, los neutrones escapan de la muestra antes de tener la oportunidad de impactar a otros núcleos y ocasionar fisiones adicionales. La cadena se detiene si se pierden demasiados neutrones. La cantidad de material fisionable lo suficientemente grande para mantener la reacción en cadena con una velocidad constante de fisión se conoce como **masa crítica**. Cuando está presente una masa crítica de material, en promedio un neutrón de cada fisión es en consecuencia efectivo para producir otra fisión. La masa crítica del uranio-235 es de aproximadamente 1 kg. Si está presente más de una masa crítica de material fisionable, muy pocos neutrones escapan. La reacción en cadena entonces multiplica el número de fisiones, lo que puede ocasionar una explosión nuclear. Al exceso de una masa crítica se le conoce como **masa supercrítica**. La figura 21.16 ▼ ilustra el efecto de la masa sobre una reacción de fisión.

▶ **Figura 21.16 Fisión subcrítica y supercrítica.** La reacción en cadena de una masa subcrítica se detiene pronto, debido a que se pierden neutrones de la masa sin ocasionar fisión. Conforme aumenta el tamaño de la masa, pocos neutrones consiguen escapar. En el caso de una masa supercrítica, la reacción en cadena puede acelerarse.



**Es posible inducir la fisión de otros núcleos pesados. Sin embargo, estos tres son los únicos de importancia práctica.*

La figura 21.17 ▶ muestra un diagrama esquemático de la primera bomba atómica utilizada con fines bélicos, la bomba que se dejó caer en Hiroshima, Japón, el 6 de agosto de 1945. Para que se efectúe una reacción de fisión, dos masas subcríticas de uranio-235 se juntan violentamente mediante explosivos químicos. Las masas combinadas del uranio forman una masa supercrítica, lo que da origen a una rápida e incontrolada reacción en cadena y, al final, a una explosión nuclear. La energía liberada por la bomba que se dejó caer en Hiroshima fue equivalente a la de 20,000 toneladas de TNT (por lo que se le conoce como bomba de *20 kilotones*). Desafortunadamente, el diseño elemental de una bomba atómica basada en la fisión es muy sencillo. Los materiales fisionables están muy accesibles para cualquier nación con un reactor nuclear. Esta sencillez ha dado como resultado la proliferación de armas atómicas.



▲ **Figura 21.17 Diseño de una bomba atómica.** Se utiliza un explosivo convencional para juntar dos masas subcríticas y que formen una masa supercrítica.

Reactores nucleares

La fisión nuclear produce la energía generada por las plantas de energía nuclear. El "combustible" del reactor nuclear es una sustancia fisionable, como el uranio-235. En general el uranio es enriquecido con aproximadamente 3% de uranio-235 y después se utiliza para formar pastillas de UO_2. Estas pastillas enriquecidas con uranio se colocan en tubos de circonio o de acero inoxidable. Las barras compuestas de materiales como el cadmio o el boro controlan el proceso de fisión mediante la absorción de neutrones. Estas *barras de control* regulan el flujo de neutrones de manera

Un panorama detallado EL AMANECER DE LA ERA NUCLEAR

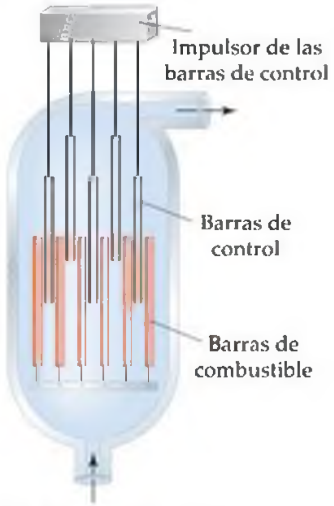
La fisión del uranio-235 se logró por primera vez a finales de la década de 1930, por Enrico Fermi y sus colegas en Roma, y poco tiempo después por Otto Hahn y sus colaboradores en Berlín. Ambos grupos intentaban producir elementos transuránicos. En 1938 Hahn identificó el bario entre sus productos de reacción. Esta observación lo desconcertó y se cuestionó la identificación, ya que la presencia del bario era muy inesperada. Envió una carta detallada en la que describía sus experimentos a Lise Meitner, una antigua colaboradora. Meitner se vio obligada a dejar Alemania debido al antisemitismo del Tercer Reich y se había establecido en Suecia. Ella supuso que el experimento de Hahn indicaba que estaba ocurriendo un nuevo proceso nuclear, en el que el uranio-235 se dividía. Llamó a este proceso *fisión nuclear*.

Meitner comunicó de este descubrimiento a su sobrino, Otto Frisch, un físico que trabajaba en el instituto de Niels Bohr en Copenhage. Él repitió el experimento, verificó las observaciones de Hahn y encontró que intervenían grandes energías. En enero de 1939, Meitner y Frisch publicaron un pequeño artículo que describía esta nueva reacción. En marzo de 1939, Leo Szilard y Walter Zinn de la Universidad de Columbia descubrieron que se producen más neutrones que los que se utilizan en cada fisión. Como hemos visto, este resultado permite que ocurra un proceso de reacción en cadena.

La noticia de estos descubrimientos y una advertencia de su uso potencial en dispositivos explosivos se difundió con rapidez entre la comunidad científica. Varios científicos finalmente persuadieron a Albert Einstein, el científico más famoso de la época, para que escribiera una carta al presidente Franklin D. Roosevelt explicándole las implicaciones de estos descubrimientos. La carta de Einstein, escrita en agosto de 1939, describía las posibles aplicaciones militares de la fisión nuclear y enfatizó el peligro que implicarían las armas basadas en la fisión si los nazis llegaban a desarrollarlas. Roosevelt juzgó como imperativo el que Estados Unidos investigara la posibilidad de disponer de dichas armas. A finales de 1941 se tomó la decisión de construir una bomba con base en la reacción de fisión. Comenzó entonces un enorme proyecto de investigación, conocido como "Proyecto Manhattan".

El 2 de diciembre de 1942, se logró la primera reacción de fisión en cadena artificial autosuficiente en una cancha de squash abandonada de la Universidad de Chicago (Figura 21.18 ▼). Este logro dio lugar al desarrollo de la primera bomba atómica en el Laboratorio Nacional de Los Álamos, en Nuevo México, en julio de 1945. En agosto de 1945, Estados Unidos dejó caer bombas atómicas en dos ciudades japonesas, Hiroshima y Nagasaki. La era nuclear había llegado.

◀ **Figura 21.18 El primer reactor de fisión nuclear autosuficiente.** Esta fotografía muestra parte del reactor nuclear original de la Universidad de Chicago.



▲ **Figura 21.19 Diagrama del núcleo de un reactor.** El diagrama muestra elementos combustibles, barras de control y líquido de enfriamiento. También está presente un moderador que se utiliza para disminuir la velocidad de los neutrones.

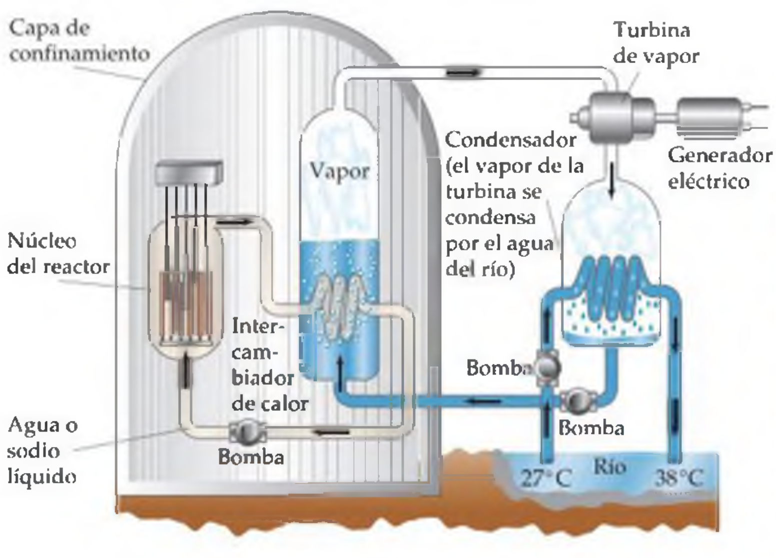
que la reacción nuclear en cadena sea autosuficiente, y a la vez evita que el núcleo del reactor se sobrecaliente.*

El reactor se pone en marcha mediante una fuente emisora de neutrones; se detiene cuando se insertan las barras de control más profundamente en el núcleo del reactor, en el sitio donde se realiza la fisión (Figura 21.19 ◀). El núcleo del reactor también contiene un *moderador*, el cual actúa para disminuir la velocidad de los neutrones para que puedan ser capturados con más facilidad por el combustible. El grafito se usa comúnmente como moderador. Un *líquido de enfriamiento* circula a través del núcleo del reactor para absorber el calor generado por la fisión nuclear. En algunos diseños de reactores el líquido de enfriamiento también funciona como moderador de neutrones.

El diseño de una planta de energía nuclear es básicamente el mismo que el de una planta de energía que quema combustible fósil (con excepción de que el quemador se reemplaza por un núcleo de reactor). En ambos casos se utiliza vapor para impulsar una turbina conectada a un generador eléctrico. El vapor debe condensarse; por lo tanto, generalmente se necesita agua adicional para el enfriamiento, la cual se obtiene de una fuente grande como un río o un lago. El diseño de la planta de energía nuclear que aparece en la figura 21.20 ▼ es el más popular en la actualidad. El refrigerante primario, el cual pasa a través del núcleo del reactor, se encuentra en un sistema cerrado que reduce la posibilidad de que los productos radiactivos escapen del núcleo. Además, el reactor está rodeado por una capa de concreto reforzado para proteger al personal y a los residentes cercanos de la radiación, y para proteger al reactor de fuerzas externas. Después de pasar a través del núcleo del reactor, el refrigerante primario se encuentra muy caliente. El contenido de calor del refrigerante se utiliza para generar vapor de alta presión en un intercambiador de calor. En Estados Unidos, los diseños más recientes de reactores nucleares utilizan enfriadores de gases en lugar de enfriadores líquidos, lo que representa menos tuberías y válvulas; pero el principio básico de operación es el mismo.

Se están desarrollando nuevos diseños para los reactores nucleares. Sudáfrica está construyendo una planta de energía nuclear cerca de Capetown, la cual se espera entre en funcionamiento en el 2010, que está basada en el diseño de reactores de "lecho empedrado" que en un principio se concibió en Estados Unidos justo después de la Segunda Guerra Mundial. En el diseño de lecho empedrado, pequeñas

▼ **Figura 21.20 Diseño básico de una planta de energía nuclear.** (a) Un fluido como agua o sodio líquido transporta el calor producido por el núcleo del reactor hacia un intercambiador de calor en el que se genera vapor. El líquido de intercambio de calor se mueve en un ciclo cerrado. El vapor se utiliza para impulsar un generador eléctrico. (b) Una planta de energía nuclear en Salem, New Jersey. Observe la capa de confinamiento de concreto en forma de domo.



(a)

(b)

**El núcleo del reactor no puede alcanzar niveles supercríticos y explotar con la violencia de una bomba atómica, debido a que la concentración de uranio-235 es demasiado baja. Sin embargo, si el núcleo se sobrecalienta, el daño podría ser suficiente para ocasionar la liberación de materiales radiactivos al ambiente.*

partículas de uranio con poco porcentaje se recubren con cerámicos y grafito y se compactan en esferas que son del tamaño de una naranja. Estas esferas forman el "empedrado" y contienen sólo un bajo porcentaje de uranio. Cuando está listo para funcionar, se colocan aproximadamente medio millón de empedrados en el núcleo del reactor junto con las barras de control. El refrigerante es helio gaseoso. Cuando proceden las reacciones nucleares, los empedrados calientan al helio, y éste impulsa una turbina conectada a un generador. Una ventaja del reactor de lecho empedrado es que el helio no es propenso a explosiones de vapor, como el agua, y no absorbe neutrones con facilidad para generar productos radiactivos. Otra ventaja es que el reactor de lecho empedrado no necesita apagarse para agregarle más combustible; los ingenieros pueden sacar algunos empedrados del fondo y pesarlos para ver si aún tienen combustible útil, y adicionar empedrados útiles a la parte superior de la pila.

Los productos de fisión se acumulan durante el funcionamiento del reactor. Estos productos disminuyen la eficiencia del reactor capturando neutrones. Los reactores comerciales actuales deben detenerse periódicamente para reemplazar o reprocesar el combustible nuclear. Cuando se extraen las barras de combustible del reactor, inicialmente son muy radiactivas. En un principio se pensó en almacenarlas por varios meses en estanques en el lugar del reactor para permitir la desintegración de núcleos radiactivos de vida corta. Después serían transportados en contenedores protegidos hacia plantas de reprocesamiento en donde el combustible sería separado de los productos de fisión. Sin embargo, estas plantas han estado plagadas de problemas operacionales, y en Estados Unidos existe una gran oposición al transporte de desechos nucleares por las carreteras de la nación. Incluso si se superaran las dificultades de transporte, el alto nivel de radiactividad del combustible agotado hace que su reprocesamiento sea una operación peligrosa. Actualmente en Estados Unidos, las barras de combustibles agotadas tan sólo se mantienen almacenadas en el lugar del reactor. Sin embargo, en 2007 el gobierno federal propuso iniciativas que permitirían el reprocesamiento de combustible nuclear agotado, haciendo de lado una prohibición de 30 años. Rusia, el Reino Unido, Francia, China y Japón ya han desarrollado métodos y sitios de reprocesamiento.

El almacenamiento representa un problema importante debido a que los productos de fisión son extremadamente radiactivos. Se estima que se necesitan 20 vidas medias para que su radiactividad alcance los niveles aceptables para la exposición biológica. De acuerdo con la vida media de 28.8 años del estroncio-90, uno de los productos más peligrosos y de más larga duración, los desechos deben almacenarse durante 600 años. El plutonio-239 es uno de los subproductos presentes en las barras de combustible agotadas. Se forma cuando el uranio-238 absorbe un neutrón, seguido por dos emisiones beta sucesivas (recuerde que la mayor parte del uranio de las barras de combustible es uranio-238). Si se procesan las barras de combustible, se recupera bastante plutonio-239 ya que puede utilizarse como combustible nuclear. Sin embargo, si no se extrae el plutonio, el almacenamiento de las barras de combustible debe durar mucho tiempo, debido a que el plutonio-239 tiene una vida media de 24,000 años.

Se están llevando a cabo muchas investigaciones dirigidas al manejo de los desechos radiactivos. En la actualidad, las posibilidades más atractivas parecen ser la formación de vidrio, cerámicos o piedras sintéticas a partir de los desechos, como un medio de inmovilizarlos. Estos materiales sólidos entonces serían colocados en contenedores de alta resistencia a la corrosión y de gran durabilidad, y enterrados muy profundamente bajo tierra. El Departamento de Energía de Estados Unidos ha designado al Monte Yucca en Nevada como un sitio de depósito, y en ese lugar se ha desarrollado una construcción muy grande. Sin embargo, como la radiactividad dura mucho tiempo, debe garantizarse que los sólidos y sus contenedores no se agrietarán debido al calor generado por la desintegración nuclear, lo que permitiría que la radiactividad encontrara su camino hacia los mantos freáticos.

A pesar de todas estas dificultades, la energía nuclear está retornando poco a poco como una fuente de energía. En 2005 había 441 plantas de energía nuclear en el mundo, la mayoría de las cuales tienen al menos 20 años de antigüedad. Otras 26 plantas de energía nuclear están en construcción, la mayoría en Asia, y hay planes para construir muchas otras. La amenaza del calentamiento global ha impulsado a algunas organizaciones a proponer la energía nuclear como una fuente de energía importante para el planeta en el futuro. Sin embargo, este objetivo requeriría la construcción de al menos mil nuevas plantas de energía nuclear en los próximos 50 años.

21.8 ENERGÍA NUCLEAR: FUSIÓN

La energía se produce cuando los núcleos ligeros se fusionan para formar núcleos más pesados. Las reacciones de este tipo son responsables de la energía producida por el Sol. Estudios espectroscópicos indican que el Sol está compuesto por 73% de H, 26% de He y sólo 1% de los demás elementos, en masa. Entre los diversos procesos de fusión que se cree que ocurren se encuentran:

$$^{1}_{1}H + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{2}_{1}H + ^{0}_{1}e \quad [21.26]$$

$$^{1}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{3}_{2}He \quad [21.27]$$

$$^{3}_{2}He + ^{3}_{2}He \longrightarrow ^{4}_{2}He + 2\,^{1}_{1}H \quad [21.28]$$

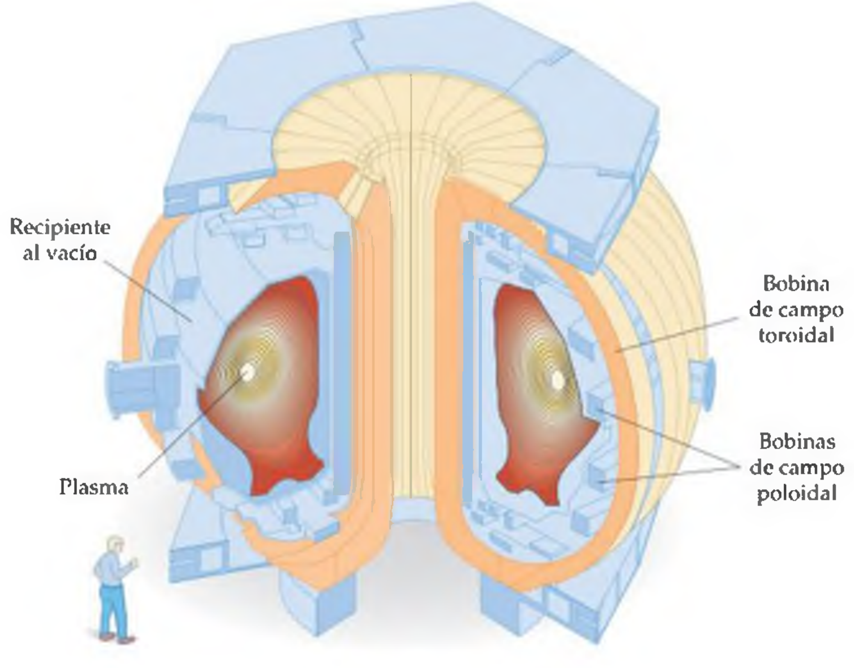
$$^{3}_{2}He + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{0}_{1}e \quad [21.29]$$

La fusión es una fuente de energía atractiva debido a la disponibilidad de isótopos ligeros y a que los productos de la fusión generalmente no son radiactivos. A pesar de este hecho, la fusión no se utiliza en la actualidad para generar energía. El problema es que se necesitan energías elevadas, que se alcanzan con temperaturas muy altas, para superar la repulsión entre los núcleos. Las reacciones de fusión por lo tanto se conocen como **reacciones termonucleares**. La temperatura más baja requerida para cualquier fusión es la que se necesita para fusionar deuterio ($^{2}_{1}H$) y tritio ($^{3}_{1}H$), como muestra la ecuación 21.30. Esta reacción requiere una temperatura aproximada de 40,000,000 K:

$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n \quad [21.30]$$

Tales temperaturas elevadas se han alcanzado por medio del uso de una bomba atómica para iniciar el proceso de fusión. Esto se hace en la bomba termonuclear o de hidrógeno. Sin embargo, este método es inaceptable para la generación de energía controlada.

Antes de que la fusión se convierta en una fuente de energía práctica, se deben superar muchos problemas. Además de las temperaturas elevadas que se necesitan para iniciar la reacción, existe el problema de su confinamiento. Ningún material estructural conocido es capaz de soportar las enormes temperaturas necesarias para la fusión. La investigación se ha centrado en el uso de un reactor llamado *tokamak*, el cual utiliza campos magnéticos fuertes para contener y calentar la reacción (Figura 21.21 ▼). En un tokamak se han alcanzado temperaturas cercanas a los 100,000,000 K. Se estima que en el interior del Sol, en donde se fusionan los núcleos de hidrógeno para formar núcleos de helio, la temperatura es de 13,600,000 K. Esta temperatura es lo suficientemente "baja" para que la reacción sea lenta; de otra forma, el Sol habría consumido su hidrógeno desde hace mucho tiempo.



▶ **Figura 21.21 Reactor experimental de fusión tokamak.** Un tokamak es esencialmente un "envase" magnético para confinar y calentar los núcleos en un esfuerzo para ocasionar que se fusionen.

21.9 RADIACIÓN EN EL AMBIENTE Y EN LOS SISTEMAS VIVOS

Constantemente somos bombardeados por la radiación de fuentes naturales y artificiales. Estamos expuestos a la radiación infrarroja, ultravioleta y visible del Sol, además de las ondas de radio de las estaciones de radio y televisión, las microondas de los hornos de microondas y los rayos X de diversos procedimientos médicos. También estamos expuestos a la radiactividad del suelo y otros materiales naturales (Tabla 21.7 ▼). Es necesario comprender las distintas energías de estos tipos de radiación para conocer sus diferentes efectos sobre la materia.

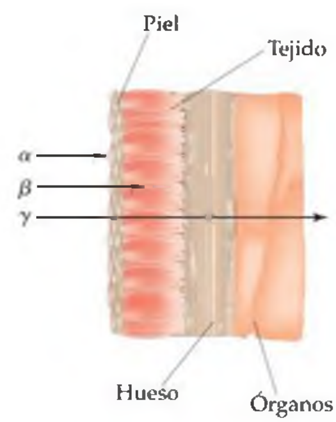
Cuando la materia absorbe radiación, la energía de la radiación puede ocasionar la excitación o ionización de la materia. La excitación se presenta cuando la radiación absorbida excita a los electrones hacia estados de energía más elevados o aumenta el movimiento de las moléculas, ocasionando que se desplacen, vibren o roten. La ionización ocurre cuando la radiación elimina un electrón de un átomo o molécula. En general, la radiación que ocasiona la ionización, conocida como **radiación ionizante**, es más dañina para los sistemas biológicos que la radiación que no ocasiona ionización. Esta última, conocida como **radiación no ionizante**, en general es de menor energía, como la radiación electromagnética de radiofrecuencias, ∞(Sección 6.2) o de neutrones de lento movimiento. La mayoría de los tejidos vivos contiene al menos un 70% de agua en masa. Cuando se irradia un tejido vivo, las moléculas de agua absorben la mayoría de la energía de la radiación. Entonces, es común definir la radiación ionizante como radiación que puede ionizar el agua, un proceso que requiere una energía mínima de 1216 kJ/mol. Los rayos alfa, beta y gamma (así como los rayos X y la radiación ultravioleta de mayor energía) poseen energías que exceden esta cantidad y, por lo tanto, son formas de radiación ionizante.

Cuando la radiación ionizante pasa a través del tejido vivo, los electrones son eliminados de las moléculas de agua y forman iones H_2O^+ altamente reactivos. Un ion H_2O^+ puede reaccionar con otra molécula de agua para formar un ion H_3O^+ y una molécula OH neutra.

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH \qquad [21.31]$$

La molécula inestable y altamente reactiva OH es un **radical libre**, una sustancia con uno o más electrones no apareados, como se aprecia en la estructura de Lewis $\cdot\ddot{\underset{..}{O}}-H$. La molécula OH también se conoce como radical hidroxilo. La presencia del electrón no apareado con frecuencia se resalta escribiendo las especies con un solo punto, $\cdot$OH. En células y tejidos tales partículas pueden atacar una multitud de biomoléculas del entorno para producir nuevos radicales libres, los cuales, a su vez, atacan a otros compuestos. Por lo tanto, la formación de un solo radical libre puede iniciar un gran número de reacciones químicas que al final pueden trastornan el funcionamiento normal de las células.

El daño producido por la radiación depende de la actividad y energía de la radiación, del tiempo de exposición y de si la fuente está fuera o dentro del cuerpo. Los rayos gamma son particularmente nocivos fuera del cuerpo, ya que penetran el tejido humano de manera muy efectiva, como lo hacen los rayos X. Como consecuencia, su daño no se limita a la piel. En contraste, la mayoría de los rayos alfa se detienen en la piel y los rayos beta son capaces de penetrar sólo aproximadamente 1 cm más allá de la superficie de la piel (Figura 21.22 ▶). Por lo tanto, ninguno de ellos es tan peligroso como los rayos gamma, *a menos que* la fuente de radiación



▲ Figura 21.22 **Capacidades relativas de penetración de la radiación alfa, beta y gamma.**

TABLA 21.7 ■ Abundancias promedio y actividades de radionúclidos naturales*

	Potasio-40	Rubidio-87	Torio-232	Uranio-238
Abundancia elemental en el suelo (ppm)	28000	112	10.7	2.8
Actividad en el suelo (Bq/kg)	870	102	43	35
Concentración elemental en el océano (mg/L)	339	0.12	1×10^{-7}	0.0032
Actividad en el océano (Bq/L)	12	0.11	4×10^{-7}	0.040
Abundancia elemental en sedimentos oceánicos (ppm)	17000	—	5.0	1.0
Actividad en sedimentos oceánicos (Bq/kg)	500	—	20	12
Actividad en el cuerpo humano (Bq)	4000	600	0.08	0.4**

*Información obtenida de "Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States", Informe 93, 1987, National Council on Radiation Protection.
**Incluido el plomo-210 y el polonio-210, núcleos hijas del uranio-238.

de alguna manera entre al cuerpo. Dentro del cuerpo, los rayos alfa son particularmente peligrosos, ya que transfieren su energía eficientemente hacia el tejido circundante, lo que genera daños considerables.

En general, los tejidos que presentan mayores daños por radiación son aquellos que se reproducen con rapidez, como la médula ósea, los tejidos formadores de la sangre y los nódulos linfáticos. El efecto principal de una exposición prolongada a dosis bajas de radiación es el que ocasiona el cáncer. El cáncer es ocasionado por el daño al mecanismo regulador del crecimiento de las células, lo que induce a las células a reproducirse de forma incontrolada. La leucemia, la cual se caracteriza por un excesivo crecimiento de glóbulos blancos, es quizá el tipo principal de cáncer ocasionado por radiación.

En vista de los efectos biológicos de la radiación, es importante determinar si algunos niveles de exposición no ofrecen ningún riesgo. Desafortunadamente, nos hemos visto limitados en nuestros intentos por establecer normas realistas, debido a que no comprendemos en su totalidad los efectos de la exposición prolongada a la radiación. Los científicos que se ocupan de establecer las normas de sanidad han utilizado la hipótesis de que los efectos de la radiación son proporcionales a la exposición, incluso en dosis bajas. Se supone que cualquier cantidad de radiación puede ocasionar ciertos riesgos finitos de daño y los efectos de los índices de dosis altas se extrapolan con los de las dosis bajas. Sin embargo, otros científicos creen que existe un umbral por debajo del cual no existen riesgos de radiación. Hasta que la evidencia científica nos permita definir la cuestión con cierta confianza, es más seguro asumir que incluso los niveles bajos de radiación representan ciertos riesgos.

TABLA 21.8 ■ Efectos de las exposiciones de corta duración a la radiación

Dosis (rem)	Efecto
0–25	No hay efectos clínicos detectables
25–50	Ligera disminución temporal en el conteo de glóbulos blancos
100–200	Nauseas; marcada disminución de glóbulos blancos
500	Muerte de la mitad de la población expuesta dentro de los 30 días siguientes a la exposición

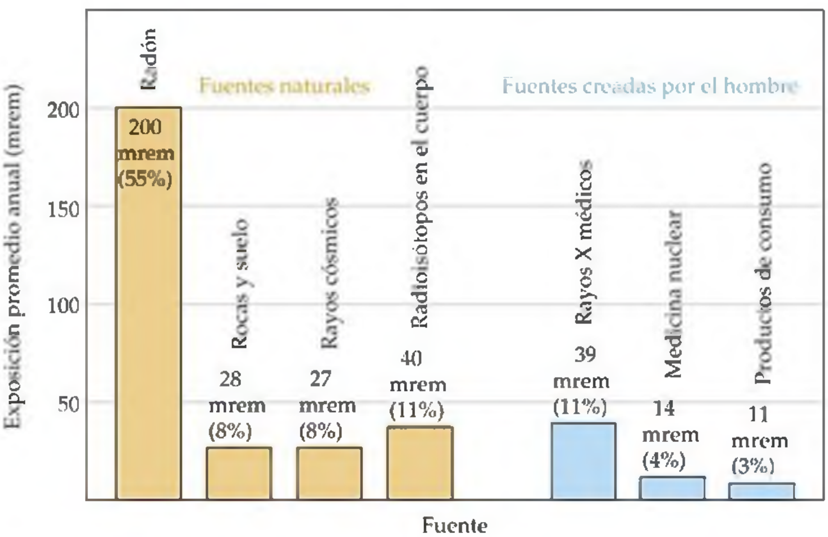
Dosis de radiación

Hay dos unidades que se utilizan comúnmente para medir la cantidad de exposición a la radiación, el *gray* y el *rad*. El **gray** (Gy), el cual es la unidad SI de la dosis absorbida, corresponde a la absorción de 1 J de energía por kilogramo de tejido. El **rad** (dosis de radiación absorbida) corresponde a la absorción de 1×10^{-2} J de energía por kilogramo de tejido. Así, 1 Gy = 100 rad. El rad es la unidad que se utiliza con mayor frecuencia en medicina.

No todas las formas de radiación dañan los materiales biológicos con la misma eficiencia. Por ejemplo, un rad de radiación alfa puede producir más daño que un rad de radiación beta. Para corregir estas diferencias, la dosis de radiación se multiplica por un factor que mide el daño biológico relativo ocasionado por la radiación. Este factor multiplicador se conoce como la *efectividad biológica relativa* de la radiación (abreviada como RBE, por sus siglas en inglés). La RBE es aproximadamente 1 para la radiación gamma y beta, y 10 para la radiación alfa. El valor exacto de la RBE varía con la velocidad de la dosis, la dosis total y el tipo de tejido afectado. El producto de la dosis de radiación en rads y la RBE de la radiación da la dosis efectiva en unidades de **rem** (roentgen equivalente en el hombre):

$$\text{Número de rem} = (\text{número de rad})(\text{RBE}) \qquad [21.32]$$

La unidad SI para la dosis efectiva es el sievert (Sv), obtenida por la multiplicación de RBE por la unidad SI de la dosis de radiación, el gray; por lo tanto, 1 Sv = 100 rem. El rem es la unidad de daño por radiación que por lo general se utiliza en medicina.



▲ **Figura 21.23 Fuentes de la exposición promedio anual de la población de Estados Unidos a radiación de alta energía.** El promedio total anual de exposición es de 360 mrem. *Información del "Ionizing Radiation Exposure of the Population of the United States", Informe 93, 1987, National Council on Radiation Protection.*

Los efectos de las exposiciones de corta duración a la radiación aparecen en la tabla 21.8 ◄. Una exposición de 600 rem es fatal para la mayoría de los seres humanos. Para poner este número en perspectiva, una radiografía dental común representa una exposición de aproximadamente 0.5 mrem. La exposición promedio de una persona en 1 año debida a todas las fuentes naturales de radiación ionizante (llamada *radiación de fondo*) es de aproximadamente 360 mrem (Figura 21.23 ◄).

La química en acción APLICACIONES AMBIENTALES DE LOS RADIOISÓTOPOS

Los radioisótopos presentes en la naturaleza tienen un gran valor para los químicos ambientalistas, geólogos, oceanógrafos y ecologistas. Ya hemos visto cómo las cantidades relativas de carbono-14 en materiales orgánicos dan lugar a estimaciones sobre su antigüedad de hasta decenas de miles de años. Diferentes radioisótopos en otros sistemas (capas de sedimentos oceánicos, burbujas de gas atrapadas en el hielo profundo del ártico) pueden utilizarse de forma similar para rastrear los cambios en el ambiente en escalas de tiempo más cortas o más largas, de acuerdo con la vida media del radionúclido.

Por ejemplo, el fósforo-32 y el fósforo-33 son radioisótopos formados en la atmósfera a partir de un bombardeo de rayos cósmicos del gas argón. Estos isótopos del fósforo tienen vidas medias de 14 y 25 días, respectivamente. Éstos entran al océano en forma de lluvia. Los oceanógrafos químicos pueden aprender cómo se distribuye el fósforo en el ambiente marino (como fosfatos inorgánicos disueltos, a medida que lo toman las criaturas marinas, y así sucesivamente) y qué tan rápido se distribuye en el transcurso de dos meses midiendo las cantidades relativas de estos dos isótopos.

El radón-222 es un gas presente en la naturaleza que es producto de la desintegración del uranio-238, y por lo tanto es mucho más abundante en la tierra que en el mar (Tabla 21.7). La figura 21.24 ▶ muestra un mapa de la Bahía Biscayne en Florida y las concentraciones relativas de radón-222 en unidades de desintegraciones por minuto por litro, medidas a lo largo de la costa. El "sitio crítico" que aparece en rojo es evidencia de un río subterráneo que descarga agua potable al océano. Resultados como éste ayudan a los científicos a explicar cada vez más características del mundo natural para predecir las velocidades de cambio en la salinidad, temperatura, nutrientes y muchos otros parámetros interrelacionados a lo largo de nuestro planeta.

▲ **Figura 21.24 Mapa de las concentraciones de radón-222 medidas en la Bahía Biscayne, Florida.** Las concentraciones se miden en unidades de desintegraciones por minuto por litro. Los niveles más altos de actividad están asociados con agua que recientemente ha brotado de formaciones geológicas.

Radón

El gas noble radiactivo radón se ha divulgado mucho en los últimos años como un riesgo potencial para la salud. El radón-222 es un producto de la serie de desintegración nuclear del uranio-238 (Figura 21.5) y se genera de manera continua conforme se desintegra el uranio de las rocas y el suelo. Como indica la figura 21.23, se estima que la exposición al radón constituye más de la mitad de los 360 mrem de exposición promedio anual a la radiación ionizante.

La función intermedia entre las propiedades químicas y nucleares del radón lo hacen peligroso para la salud. Debido a que el radón es un gas noble, es muy poco reactivo y por lo tanto escapa con facilidad del suelo sin reaccionar químicamente en su curso. Se inhala y exhala fácilmente sin efectos químicos directos. Sin embargo, la vida media del ^{222}Rn es de sólo 3.82 días. Se desintegra en un radioisótopo de polonio, mediante la pérdida de una partícula alfa:

$$^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^{4}_{2}\text{He} \qquad [21.33]$$

Debido a que el radón tiene una vida media muy corta y las partículas alfa tiene una RBE elevada, el radón inhalado se considera una causa probable de cáncer de pulmón. Sin embargo, peor aún, resulta el producto de desintegración, polonio-218, el cual es un elemento químicamente activo emisor alfa que tiene una vida media todavía más corta (3.11 min) que el radón-222:

$$^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\text{He} \qquad [21.34]$$

Los átomos de polonio-218 pueden quedar atrapados en los pulmones, en donde irradian con radiación alfa dañina al tejido delicado. Se estima que el daño resultante contribuye con el 10% de las muertes por cáncer de pulmón en Estados Unidos.

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) ha recomendado que los niveles de radón-222 no excedan los 4 pCi por litro en el aire de los hogares. Aquellos ubicados en áreas donde el contenido natural de uranio en el suelo es elevado con frecuencia tienen niveles mayores que ése. Debido a que esto se hizo público, los equipos para pruebas de radón se consiguen con facilidad en muchos lugares de Estados Unidos (Figura 21.25 ▶).

▲ **Figura 21.25 Equipo para pruebas caseras de radón.** Los equipos como éste están disponibles para medir los niveles de radón en los hogares.

La química y la vida RADIOTERAPIA

La radiación de alta energía representa un peligro para la salud, debido al daño que ocasiona en las células. Las células sanas son destruidas o dañadas por la radiación, lo que origina desórdenes fisiológicos. Sin embargo, la radiación también puede destruir las células *enfermas*, incluyendo las cancerosas. Todos los tipos de cáncer se caracterizan por el crecimiento sin control de las células anormales. Este crecimiento puede producir masas de tejido anormal, conocidas como *tumores malignos*. Los tumores malignos pueden ser ocasionados por la exposición de células sanas a radiación de alta energía. Sin embargo, paradójicamente los tumores malignos pueden destruirse exponiéndolos a la misma radiación que los originó, ya que las células que se reproducen rápidamente son muy susceptibles a los daños por radiación. Entonces, las células cancerosas son más susceptibles a la destrucción por radiación que las células sanas, lo que permite que la radiación se utilice de manera efectiva en el tratamiento contra el cáncer. Ya en 1904 los médicos intentaban utilizar la radiación emitida por sustancias radiactivas para tratar tumores mediante la destrucción de la masa de tejido enfermo. Al tratamiento de enfermedades mediante radiación de alta energía se le conoce como *radioterapia*.

En la actualidad se utilizan muchos radionúclidos diferentes para la radioterapia. Algunos de los utilizados con más frecuencia aparecen en la tabla 21.9 ▶, junto con sus vidas medias. La mayoría de ellas son muy cortas, lo que significa que estos radioisótopos emiten una gran cantidad de radiación en un periodo corto de tiempo.

La fuente de radiación que se utiliza en la radioterapia puede estar dentro o fuera del cuerpo. En casi todos los casos la radioterapia se diseña para utilizar la radiación gamma de alta energía emitida por radioisótopos. Las radiaciones alfa y beta, las cuales no son tan penetrantes como la radiación gamma, pueden bloquearse si se les compacta en forma adecuada. Por ejemplo, el ^{192}Ir se administra con frecuencia en forma de "semillas" que consisten en una masa de un isótopo radiactivo recubierta con una capa de 0.1 mm de metal platino. La capa de platino detiene los rayos alfa y beta, pero los rayos gamma penetran con facilidad. Las semillas radiactivas pueden implantarse quirúrgicamente en un tumor. En otros casos la fisiología humana permite la ingesta del radioisótopo. Por ejemplo, la mayor parte del yodo en el cuerpo humano termina en la glándula tiroides, por lo que el cáncer de tiroides puede tratarse con grandes dosis de ^{131}I. La radioterapia en órganos profundos, donde un implante quirúrgico no es práctico, con frecuencia utiliza un "cañón" de ^{60}Co situado fuera del cuerpo para dirigir un haz de rayos gamma en el tumor. También se utilizan aceleradores de partículas como una fuente externa de radiación de alta energía en la radioterapia.

Como la radiación gamma es demasiado penetrante, es casi imposible evitar que las células sanas se dañen durante la radioterapia. Muchos pacientes con cáncer que son sometidos a tratamientos de radiación experimentan efectos colaterales desagradables y peligrosos como fatiga, nausea, pérdida del cabello, debilitamiento del sistema inmunológico y, en ocasiones, incluso la muerte; pero si otros tratamientos como la *quimioterapia* (tratamiento que utiliza fármacos para combatir el cáncer) fallan, la radioterapia es una buena opción.

TABLA 21.9 ■ Algunos radioisótopos utilizados en la radioterapia

Isótopo	Vida media	Isótopo	Vida media
^{32}P	14.3 días	^{137}Cs	30 años
^{60}Co	5.27 años	^{192}Ir	74.2 días
^{90}Sr	28.8 años	^{198}Au	2.7 días
^{125}I	60.25 días	^{222}Rn	3.82 días
^{131}I	8.04 días	^{226}Ra	1600 años

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

El ion potasio está presente en los alimentos y es un nutriente esencial en el cuerpo humano. Uno de los isótopos del potasio presente en la naturaleza, el potasio-40, es radiactivo. El potasio-40 tiene una abundancia natural de 0.0117% y una vida media de $t_{1/2} = 1.28 \times 10^9$ años. Experimenta una desintegración radiactiva de tres formas: 98.2% por captura de electrones, 1.35% por emisión beta y 0.49% por emisión de positrones. **(a)** ¿Por qué se espera que el ^{40}K sea radiactivo? **(b)** Escriba las ecuaciones nucleares de las tres formas en que se desintegra el ^{40}K. **(c)** ¿Cuántos iones de $^{40}K^+$ están presentes en 1.00 g de KCl? **(d)** ¿Cuánto tiempo tarda el 1.00% de ^{40}K en una muestra en experimentar una desintegración radiactiva?

SOLUCIÓN

(a) El núcleo de ^{40}K contiene 19 protones y 21 neutrones. Existen muy pocos núcleos estables con números impares tanto en protones como en neutrones. ∞∞ (Sección 21.2)

(b) La captura de electrones es la captura de un electrón de las capas internas ($^{0}_{-1}e$) por parte del núcleo.

$$^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar$$

La emisión beta es la pérdida de una partícula beta ($^{0}_{-1}e$) por parte del núcleo:

$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e$$

La emisión de positrones es la pérdida de $^{0}_{1}e$ por parte del núcleo:

$$^{40}_{19}K \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar + {}^{0}_{1}e$$

(c) El número total de iones K^+ en la muestra es

$$(1.00 \text{ g KCl})\left(\frac{1 \text{ mol KCl}}{74.55 \text{ g KCl}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol K}^+}{1 \text{ mol KCl}}\right)\left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ K}^+}{1 \text{ mol K}^+}\right) = 8.08 \times 10^{21} \text{ K}^+ \text{ iones}$$

De éstos, el 0.0117% son iones ${}^{40}K^+$:

$$(8.08 \times 10^{21} \text{ K}^+ \text{ iones})\left(\frac{0.0117\ {}^{40}\text{K}^+ \text{ iones}}{100 \text{ K}^+ \text{ iones}}\right) = 9.45 \times 10^{17}\ {}^{40}\text{K}^+ \text{ iones}$$

(d) La constante de desintegración (la constante de velocidad) para la desintegración radiactiva se puede calcular a partir de la vida media, mediante la ecuación 21.20:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1.28 \times 10^9 \text{ años}} = (5.41 \times 10^{-10})/\text{años}$$

Entonces, la ecuación de velocidad, ecuación 21.19, permite calcular el tiempo necesario:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$$

$$\ln \frac{99}{100} = -((5.41 \times 10^{-10})/\text{años})t$$

$$-0.01005 = -((5.41 \times 10^{-10})/\text{años})t$$

$$t = \frac{-0.01005}{(-5.41 \times 10^{-10})/\text{años}} = 1.86 \times 10^7 \text{ años}$$

Es decir, se necesitan 18.6 millones de años para la desintegración de tan sólo el 1.00% de una muestra de ${}^{40}K$.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 21.1 El núcleo contiene protones y neutrones, y ambos se conocen como **nucleones**. Los núcleos que son **radiactivos** emiten radiación en forma espontánea. Estos núcleos radiactivos se conocen como **radionúclidos** y los átomos que los contienen son llamados **radioisótopos**. Cuando un radionúclido se descompone, se dice que experimenta una desintegración radiactiva. En las ecuaciones nucleares, los núcleos de los reactivos y de los productos se representan asignándoles números de masa y números atómicos, así como su símbolo atómico. Los totales de los números de masa en ambos lados de la ecuación son iguales; los totales de los números atómicos en ambos lados de la ecuación también son iguales. Existen cinco tipos comunes de desintegración radiactiva: emisión de **partículas alfa (α)**, (${}^4_2He$), emisión de **partículas beta (β)**, (${}^{\ 0}_{-1}e$), emisión de **positrones** (${}^0_1e$), **captura de electrones** y emisión de **radiación gamma (γ)**, (${}^0_0\gamma$).

Sección 21.2 La relación de neutrones a protones es un factor importante para determinar la estabilidad nuclear. Al comparar una relación de neutrones a protones de un núclido con aquellos en la banda de estabilidad, es posible predecir el modo de desintegración radiactiva. En general, los núcleos ricos en neutrones tienden a emitir partículas beta; los núcleos ricos en protones tienden a emitir positrones o experimentar captura de electrones; y los núcleos pesados tienden a emitir partículas alfa. La presencia de **números mágicos** de nucleones e incluso el número de protones y de neutrones también ayudan a determinar la estabilidad de un núcleo. Un núclido puede experimentar una serie de etapas de desintegración antes de que se forme un núclido estable. Esta serie de etapas son llamadas **series radiactivas**, o **series de desintegración nuclear**.

Sección 21.3 Las **transmutaciones nucleares**, es decir, conversiones inducidas de un núcleo en otro, pueden realizarse mediante el bombardeo de los núcleos con partículas con carga o neutrones. Los **aceleradores de partículas** aumentan las energías cinéticas de las partículas con carga positiva, lo que permite a estas partículas vencer la repulsión del núcleo. Las transmutaciones nucleares se utilizan para producir **elementos transuránicos**, aquellos elementos con números atómicos mayores que el uranio.

Secciones 21.4 y 21.5 La unidad SI para la actividad de una fuente radiactiva es el **becquerel** (Bq), definida como una desintegración nuclear por segundo. Una unidad relacionada, el **curie** (Ci), corresponde a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo. La desintegración nuclear es un proceso de primer orden. Por lo tanto, la velocidad de desintegración

(**actividad**) es proporcional al número de núcleos radiactivos, y los radionúclidos tienen **vidas medias** constantes. Por tal motivo, algunos pueden utilizarse para estimar la antigüedad de los objetos; por ejemplo, el ^{14}C se utiliza para estimar la antigüedad de objetos orgánicos. Los contadores Geiger y los contadores de centelleo cuentan las emisiones de muestras radiactivas. La facilidad de detección de los radioisótopos también permite utilizarlos como **radiotrazadores**, para dar seguimiento a los elementos a través de sus reacciones.

Sección 21.6 La energía que producen las reacciones nucleares es acompañada por pérdidas cuantificables de masa de acuerdo con la relación de Einstein, $\Delta E = c^2 \Delta m$. A la diferencia de masa entre los núcleos y los nucleones de los cuales están compuestos se le conoce como **defecto de masa**. El defecto de masa de un núclido hace posible calcular su **energía de enlace nuclear**, la energía necesaria para separar el núcleo en nucleones individuales. Se produce energía cuando los núcleos pesados se dividen (**fisión**) y cuando los núcleos ligeros se fusionan (**fusión**).

Secciones 21.7 y 21.8 El uranio-235, uranio-233 y plutonio-239 experimentan fisión cuando capturan un neutrón. La reacción nuclear resultante es una **reacción en cadena**, una reacción en la cual los neutrones producidos en una fisión provocan más reacciones de fisión. Se dice que una reacción que mantiene una velocidad constante es crítica y la masa necesaria para mantener esta velocidad constante se llama **masa crítica**. Una masa mayor de la masa crítica es una **masa supercrítica**. En los reactores nucleares la velocidad de fisión es controlada para generar una energía constante. El núcleo del reactor consta de combustible fisionable, barras de control, un moderador y un fluido de enfriamiento. La planta de energía nuclear se asemeja a una planta convencional de energía excepto que el núcleo del reactor reemplaza al quemador de combustible. Existe una preocupación respecto a la eliminación de los desechos nucleares altamente radiactivos que se generan en las plantas de energía nucleares.

La fusión nuclear requiere altas temperaturas debido a que los núcleos deben tener grandes energías cinéticas para vencer sus repulsiones mutuas. Por lo tanto las reacciones de fusión se llaman **reacciones termonucleares**. Todavía no es posible generar un proceso de fusión controlado.

Sección 21.9 La **radiación ionizante** tiene la energía suficiente para eliminar un electrón de una molécula de agua; la radiación con menos energía se llama **radiación no ionizante**. La radiación ionizante genera **radicales libres**, sustancias reactivas con uno o más electrones no apareados. Los efectos de la exposición prolongada a niveles bajos de radiación no han sido del todo comprendidos, pero por lo general se asume que el grado de los daños biológicos varía en proporción directa con el nivel de exposición.

La cantidad de energía que se deposita en el tejido biológico por radiación se conoce como dosis de radiación y se mide en unidades de gray o rad. Un **gray** (Gy) corresponde a una dosis de 1 J/kg de tejido. El **rad** es la unidad más pequeña; 100 rads = 1 Gy. La dosis efectiva, la cual mide el daño biológico creado por la energía depositada, se mide en unidades de rems o sieverts (Sv). El **rem** se obtiene mediante la multiplicación del número de rads por la efectividad biológica relativa (RBE, por sus siglas en inglés); 100 rem = 1 Sv.

HABILIDADES CLAVE

- Escribir ecuaciones nucleares balanceadas.
- Conocer la diferencia entre fisión y fusión.
- Predecir la estabilidad nuclear en términos de la relación de neutrones a protones.
- Calcular la antigüedad de los objetos o las cantidades de un material a partir de los datos relacionados con la abundancia de los nucleones mediante la vida media del material radiactivo.
- Convertir entre unidades de actividad nuclear.
- Calcular los cambios de masa y la energía para las reacciones nucleares.
- Comprender el significado de los términos de dosis de radiación.
- Comprender los efectos biológicos de los distintos tipos de radiación.

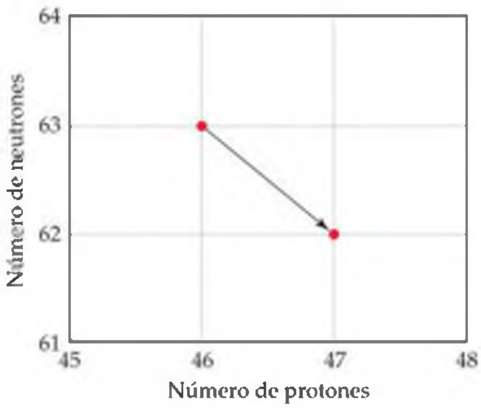
ECUACIONES CLAVE

- $\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt$ [21.19] Velocidad de primer orden de la desintegración nuclear
- $k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$ [21.20] Relación entre la constante de desintegración nuclear y la vida media; ésta se deriva de la ecuación previa en $N_t = (1/2)N_0$
- $E = mc^2$ [21.22] Ecuación de Einstein que relaciona la masa y la energía

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

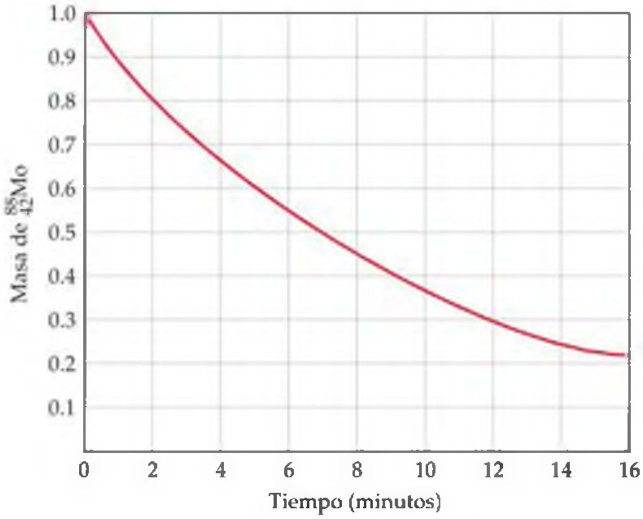
21.1 Indique si cada uno de los siguientes núclidos se encuentra dentro de la banda de estabilidad de la figura 21.3: **(a)** neón-24, **(b)** cloro-32, **(c)** estaño-108, **(d)** polonio-216. Para cualquiera que no se encuentre ahí, describa el proceso de desintegración nuclear que altere la relación de neutrones a protones hacia una mayor estabilidad. [Sección 21.2]

21.2 Escriba la ecuación nuclear balanceada para la reacción representada por el diagrama que aparece aquí. [Sección 21.2]



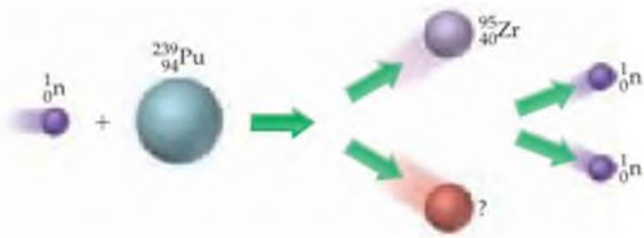
21.3 Dibuje un diagrama similar al que aparece en el ejercicio 21.2 y que ilustra la reacción nuclear $^{211}_{83}Bi \longrightarrow$. [Sección 21.2] $^{4}_{2}He + ^{207}_{81}Tl$.

21.4 La gráfica siguiente ilustra la desintegración de $^{88}_{42}Mo$, el cual se desintegra mediante la emisión de positrones. **(a)** ¿Cuál es la vida media de la desintegración? **(b)** ¿Cuál es la constante de velocidad de la desintegración? **(c)** ¿Qué fracción de la muestra original de $^{88}_{42}Mo$ permanece después de 12 minutos? **(d)** ¿Cuál es el producto del proceso de desintegración? [Sección 21.4]



21.5 Un átomo de $^{100}_{44}Ru$ tiene una masa de 99.90422 uma. **(a)** ¿Por qué la masa de este núclido no es muy cercana a 100? **(b)** Explique la masa que se observa mediante el uso de la figura 21.13. **(c)** Calcule la energía de enlace por nucleón para $^{100}_{44}Ru$. [Sección 21.6]

21.6 El diagrama que aparece a continuación ilustra un proceso de fisión. **(a)** ¿Cuál es el segundo producto nuclear de la fisión? **(b)** Utilice la figura 21.3 para predecir si los productos nucleares de esta reacción de fisión son estables. [Sección 21.7]



EJERCICIOS

Radiactividad

21.7 Indique el número de protones y neutrones en los siguientes núcleos: **(a)** $^{55}_{25}Mn$, **(b)** ^{201}Hg, **(c)** potasio-39.

21.8 Indique el número de protones y neutrones en los siguientes núcleos: **(a)** $^{126}_{55}Cs$, **(b)** ^{119}Sn, **(c)** bario-141.

21.9 Escriba el símbolo para **(a)** un neutrón, **(b)** una partícula alfa, **(c)** radiación gamma.

21.10 Escriba el símbolo para **(a)** un protón, **(b)** una partícula beta, **(c)** un positrón.

21.11 Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas para los siguientes procesos: **(a)** el rubidio-90 experimenta desintegración beta; **(b)** el selenio-72 experimenta captura de electrones; **(c)** el criptón-76 experimenta emisión de positrones; **(d)** el radio-226 emite radiación alfa.

21.12 Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas para las siguientes transformaciones: **(a)** el oro-191 experimenta captura de electrones; **(b)** el oro-201 se desintegra en un isótopo de mercurio; **(c)** el oro-198 experimenta desintegración beta; **(d)** el oro-188 se desintegra por emisión de positrones.

21.13 ¿La desintegración de qué núcleos generará los siguientes productos: **(a)** bismuto-211 mediante desintegración beta; **(b)** cromo-50 mediante emisión de positrones; **(c)** tantalio-179 mediante captura de electrones; **(d)** radio-226 mediante desintegración alfa.

21.14 ¿Qué partícula se produce durante los siguientes procesos de desintegración: **(a)** el sodio-24 se desintegra en magnesio-24; **(b)** el mercurio-188 se desintegra en oro-188; **(c)** el yodo-122 se desintegra en xenón-122; **(d)** el plutonio-242 se desintegra en uranio-238?

21.15 La serie de desintegración radiactiva que ocurre de manera natural comienza con $^{235}_{92}U$ termina con la formación del núcleo $^{207}_{82}Pb$ estable. La desintegración se lleva a cabo a través de una serie de emisiones de partículas alfa y partículas beta. ¿Cuántas de cada tipo de emisión están involucradas en esta serie?

21.16 La serie de desintegración radiactiva que comienza con $^{232}_{90}Th$ termina con la formación del núclido estable $^{208}_{82}Pb$. ¿Cuántas emisiones de partículas alfa y beta están involucradas en la secuencia de desintegraciones radiactivas?

Estabilidad nuclear

21.17 Prediga el tipo de proceso de desintegración nuclear para los siguientes radionúclidos: **(a)** $^{8}_{5}B$, **(b)** $^{68}_{29}Cu$, **(c)** fósforo-32, **(d)** cloro-39.

21.18 Cada uno de los siguientes núcleos experimenta ya sea emisión beta o emisión de positrones. Prediga el tipo de emisión para cada uno: **(a)** $^{66}_{32}Ge$, **(b)** $^{105}_{45}Rh$, **(c)** yodo-137, **(d)** cerio-133.

21.19 Uno de los núclidos en cada uno de los siguientes pares es radiactivo. Prediga cuál es radiactivo y cuál es estable: **(a)** $^{39}_{19}K$ y $^{40}_{19}K$, **(b)** ^{209}Bi y ^{208}Bi, **(c)** níquel-58 y níquel-65. Explique su respuesta.

21.20 En cada uno de los siguientes pares, ¿cuál núclido se espera que sea más abundante en la naturaleza: **(a)** $^{115}_{48}Cd$ o $^{112}_{48}Cd$, **(b)** $^{30}_{13}Al$ o $^{27}_{13}Al$, **(c)** paladio-106 o paladio-113. **(d)** xenón-128 o cesio-128? Justifique sus elecciones.

21.21 ¿Cuál de los siguientes núclidos tienen números mágicos tanto de protones como de neutrones **(a)** helio-4, **(b)** oxígeno-18, **(c)** calcio-40, **(d)** zinc-66, **(e)** plomo-208?

21.22 El estaño tiene 10 isótopos estables, pero el antimonio sólo tiene dos. ¿Cómo puede explicar esta diferencia?

21.23 Mediante el concepto de los números mágicos, explique por qué las emisiones alfa son relativamente comunes, pero la emisión de protones no existe.

21.24 ¿Cuál de los siguientes núclidos esperaría que fueran radiactivos: $^{62}_{28}Ni$, $^{58}_{29}Cu$, $^{108}_{47}Ag$, tungsteno-184, polonio-206? Justifique su respuesta.

Transmutaciones nucleares

21.25 ¿Por qué las transmutaciones nucleares que involucran neutrones por lo general son más fáciles de realizar que aquellas que involucran protones o partículas alfa?

21.26 Rutherford fue capaz de llevar a cabo las primeras reacciones de transmutación nuclear mediante el bombardeo de núcleos de nitrógeno-14 con partículas alfa. Sin embargo, en el famoso experimento de dispersión de partículas alfa en una lámina de oro (Sección 2.2), no ocurre reacción de transmutación alguna, ¿cuál es la diferencia entre los dos experimentos?, ¿qué se necesita para llevar a cabo una reacción de transmutación nuclear con éxito que involucre a los núcleos de oro y las partículas alfa?

21.27 Complete y balancee las siguientes ecuaciones nucleares mediante el suministro de la partícula que falta:

(a) $^{252}_{98}Cf + ^{10}_{5}B \longrightarrow 3\,^{1}_{0}n + ?$

(b) $^{2}_{1}H + ^{3}_{2}He \longrightarrow ^{4}_{2}He + ?$

(c) $^{1}_{1}H + ^{11}_{5}B \longrightarrow 3?$

(d) $^{122}_{53}I \longrightarrow ^{122}_{54}Xe + ?$

(e) $^{59}_{26}Fe \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ?$

21.28 Complete y balancee las siguientes ecuaciones nucleares proporcionando la partícula que falta:

(a) $^{32}_{16}S + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{1}_{1}p + ?$

(b) $^{7}_{4}Be + ^{0}_{-1}e$ (electrón orbital) $\longrightarrow ?$

(c) $? \longrightarrow ^{187}_{76}Os + ^{0}_{-1}e$

(d) $^{98}_{42}Mo + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{1}_{0}n + ?$

(e) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{135}_{54}Xe + 2\,^{1}_{0}n + ?$

21.29 Escriba ecuaciones balanceadas para **(a)** $^{238}_{92}U(\alpha, n)^{241}_{94}Pu$, **(b)** $^{14}_{7}N(\alpha, p)^{17}_{8}O$, **(c)** $^{56}_{26}Fe(\alpha, \beta)^{60}_{29}Cu$.

21.30 Escriba las ecuaciones balanceadas para cada una de las siguientes reacciones nucleares: **(a)** $^{238}_{92}U(n, \gamma)^{239}_{92}U$, **(b)** $^{14}_{7}N(p, \alpha)^{11}_{6}C$, **(c)** $^{18}_{8}O(n, \beta)^{19}_{9}F$.

Velocidad de desintegración radiactiva

21.31 Cada una de las afirmaciones que aparecen a continuación hace referencia a la comparación entre dos radioisótopos, A y X. Indique si cada una de las afirmaciones siguientes es verdadera o falsa, y por qué.

(a) Si la vida media de A es más corta que la vida media de X, A tiene una constante de velocidad de desintegración más grande.

(b) Si X "no es radiactiva", su vida media es en esencia igual a cero.

(c) Si A tiene una vida media de 10 años y X tiene una vida media de 10,000 años, A sería un radioisótopo más apropiado para los procesos medidos que ocurren en una escala de tiempo de 40 años.

21.32 Se ha sugerido que el estroncio-90 (generado por pruebas nucleares) que se deposita en el desierto caliente experimenta una desintegración radiactiva más rápida debido a su exposición a temperaturas promedio más altas. **(a)** ¿Es ésta una sugerencia razonable? **(b)** ¿El proceso de desintegración radiactiva tiene una energía de activación, como el comportamiento de Arrhenius de muchas reacciones químicas? (Sección 14.5) Explique su respuesta.

21.33 La vida media del itrio (hidrógeno-3) es de 12.3 años. Si se liberan 56.2 mg de itrio de una planta de energía nuclear durante el curso de un accidente, ¿qué masa de este núclido permanecerá después de 12.3 años?, ¿y después de 100 años?

21.34 A una muestra de 1.000 g de ^{210}Fr le toma 5.2 minutos desintegrarse en 0.250 g. ¿Cuál es la vida media del ^{210}Fr?

21.35 El cobalto-60 es un emisor gamma fuerte que tiene una vida media de 5.26 años. El cobalto-60 en una unidad de radioterapia debe reemplazarse cuando su radiactividad decae al 75% de la muestra original. **(a)** Si se compró una muestra original en junio de 2006, ¿cuándo será necesario reemplazar el cobalto-60? **(b)** ¿Cómo puede almacenarse el cobalto-60, de modo que su manejo sea seguro?

21.36 ¿Cuánto tiempo se requiere para que se desintegre una muestra de 6.25 mg de ^{51}Cr a 0.75 mg si su vida media es de 27.8 días?

[21.37] El radio-226, el cual experimenta una desintegración alfa, tiene una vida media de 1600 años. **(a)** ¿Cuántas partículas alfa se emiten en 5.0 min mediante una muestra de 10.0 mg de ^{226}Ra? **(b)** ¿Cuál es la actividad de la muestra en mCi?

[21.38] El cobalto-60, el cual experimenta una desintegración beta, tiene una vida media de 5.26 años. **(a)** ¿Cuántas partículas beta se emiten en 180 s mediante una muestra de 3.75 mg de ^{60}Co? **(b)** ¿Cuál es la actividad de la muestra en Bq?

21.39 Se descubre que la mortaja que rodea una momia tiene una actividad de ^{14}C de 9.7 desintegraciones por minuto por gramo de carbono, comparado con los organismos vivos que experimentan 16.3 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. A partir de la vida media de la desintegración del ^{14}C, 5715 años, calcule la antigüedad de la mortaja.

21.40 Un objeto de madera de un templo chino presenta una actividad de ^{14}C de 38.0 cuentas por minuto al compararlo con una actividad de 58.2 cuentas por minuto para una edad estándar de cero. A partir de la vida media para la desintegración del ^{14}C, 5715 años, determine la antigüedad del objeto.

21.41 El potasio-40 se desintegra en argón-40 con una vida media de 1.27×10^9 años. ¿Cuál es la antigüedad de una roca cuya relación de masa de ^{40}Ar a ^{40}K es 4.2?

21.42 La vida media para el proceso $^{238}U \longrightarrow {}^{206}Pb$ es 4.5×10^9 años. Una muestra de mineral contiene 75.0 mg de ^{238}U y 18.0 mg de ^{206}Pb. ¿Cuál es la antigüedad del mineral?

Cambios de energía

21.43 La reacción de la termita, $Fe_2O_3(s) + 2\,Al(s) \longrightarrow 2\,Fe(s) + Al_2O_3(s)$ es una de las reacciones exotérmicas más conocidas. El calor que se libera es suficiente para fundir el producto de hierro; por consecuencia, la reacción de la termita se utiliza para soldar metal bajo el océano. El $\Delta H°$ para la reacción de la termita es -851.5 kJ/mol. ¿Cuál es el cambio de masa por mol de Fe_2O_3 que acompaña a esta reacción?

21.44 Por lo general, una balanza analítica de laboratorio mide la masa con una aproximación de 0.1 mg. ¿Qué cambio de energía acompañará la pérdida de 0.1 mg en la masa?

21.45 ¿Cuánta energía se debe suministrar para romper un solo núcleo de aluminio-27 en protones y neutrones separados si un átomo de aluminio-27 tienen una masa de 26.9815386 uma?, ¿cuánta energía se requiere para 100.0 gramos de aluminio-27? (La masa de un electrón está dada en la cubierta interior del libro).

21.46 ¿Cuánta energía se debe suministrar para romper un solo núcleo de ^{21}Ne en protones y neutrones separados si el núcleo tiene una masa de 20.98846 uma?, ¿cuál es la energía de enlace nuclear para 1 mol de ^{21}Ne?

21.47 Calcule la energía de enlace por nucleón para los siguientes núcleos: **(a)** $^{12}_{6}C$ (masa nuclear, 11.996708 uma); **(b)** ^{37}Cl (masa nuclear, 36.956576 uma); **(c)** rodio-103 (masa atómica, 102.905504 uma).

21.48 Calcule la energía de enlace por nucleón para los siguientes núcleos: **(a)** $^{14}_{7}N$ (masa nuclear, 13.999234 uma); **(b)** ^{48}Ti (masa nuclear, 47.935878 uma); **(c)** xenón-129 (masa atómica, 128.904779 uma).

21.49 La energía de la radiación solar que llega a la Tierra es de 1.07×10^{16} kJ/min. **(a)** ¿Cuánta pérdida de masa del Sol ocurre en un día sólo de la energía que llega a la Tierra? **(b)** Si la energía que se libera en la reacción

$$^{235}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{141}_{56}Ba + {}^{92}_{36}Kr + 3\,{}^{1}_{0}n$$

(masa nuclear de ^{235}U, 234.9935 uma; masa nuclear de ^{141}Ba, 140.8833 uma; masa nuclear de ^{92}Kr, 91.9021 uma) se toma como la que ocurre normalmente en un reactor nuclear, ¿qué masa de uranio-235 se requiere para igualar el 0.10% de la energía solar que llega a la Tierra en 1.0 día?

21.50 De acuerdo con los siguientes valores de masa atómica, ^{1}H, 1.00782 uma; ^{2}H, 2.01410 uma; ^{3}H, 3.01605 uma; ^{3}He, 3.01603; ^{4}He, 4.00260 uma, y la masa del neutrón dada en el libro, calcule la energía liberada por mol en cada una de las siguientes reacciones nucleares, todas las cuales son posibilidades para un proceso controlado de fusión:

(a) $^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n$

(b) $^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n$

(c) $^{2}_{1}H + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{1}H$

21.51 ¿Cuál de los siguientes núcleos es más probable que tenga el defecto de masa más grande por nucleón: **(a)** ^{59}Co, **(b)** ^{11}B, **(c)** ^{118}Sn, **(d)** ^{243}Cm? Explique su respuesta.

21.52 De acuerdo con la figura 21.13, ¿cuál es el núcleo más estable de la tabla periódica?

Efectos y usos de los radioisótopos

21.53 El yodo-131 es un radioisótopo conveniente para dar seguimiento a la actividad de la tiroides en los humanos. Es un emisor beta con una vida media de 8.02 días. La tiroides es la única glándula en el cuerpo que utiliza yodo. Una persona a la que se le aplica una prueba de actividad de la tiroides bebe una disolución de NaI, en la cual sólo una pequeña porción del yoduro es radiactiva. **(a)** ¿Por qué el NaI es una buena elección como fuente de yodo? **(b)** Si se coloca un contador Geiger cerca de la tiroides de la persona (que se encuentra cerca del cuello) justo después de que toma la disolución del yoduro de sodio, ¿cómo se verán los datos como una función del tiempo? **(c)** Una tiroides normal absorberá aproximadamente el 12% del yoduro ingerido en pocas horas. ¿Cuánto tiempo tomará al yoduro radiactivo ingerido y absorbido por la tiroides desintegrarse al 0.01% de su cantidad original?

21.54 El cloro-36 es un buen radiotrazador. Es un emisor beta débil, con $t_{1/2} = 3 \times 10^5$ años. Describa cómo utilizaría este radiotrazador para llevar a cabo cada uno de los siguientes experimentos. **(a)** Determine si el ácido tricloroacético, CCl_3COOH, experimenta alguna ionización de sus cloros como ion cloruro en una disolución acuosa. **(b)** Demuestre que el equilibrio entre el $BaCl_2$ disuelto y $BaCl_2$ sólido en una disolución saturada es un proceso dinámico. **(c)** Determine los efectos del pH del suelo en la absorción del ion cloruro del suelo por parte de la semilla de soya.

21.55 Explique los siguientes términos que aplican a las reacciones de fisión: **(a)** reacción en cadena, **(b)** masa crítica.

21.56 Explique la función de los siguientes componentes de un reactor nuclear: **(a)** barras de control, **(b)** moderador.

21.57 Complete y balancee las ecuaciones nucleares para las siguientes reacciones de fisión o fusión:

(a) ${}^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + __$

(b) ${}^{233}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{133}_{51}Sb + {}^{98}_{41}Nb + __\ {}^{1}_{0}n$

21.58 Complete y balancee las ecuaciones nucleares para las siguientes reacciones de fisión:

(a) ${}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{160}_{62}Sm + {}^{72}_{30}Zn + __\ {}^{1}_{0}n$

(b) ${}^{239}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{144}_{58}Ce + __ + 2\,{}^{1}_{0}n$

21.59 Una parte de la energía solar proviene de la reacción

$$4\,{}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{0}_{1}e$$

Esta reacción requiere una temperatura de alrededor de 10^6 a 10^7 K. **(a)** ¿Por qué se requiere esa temperatura tan alta? **(b)** ¿El Sol es sólido?

[21.60] Las barras de combustible agotadas de un reactor de fisión son mucho más radiactivas que las barras de combustible originales. **(a)** ¿Qué le indica esto sobre los productos del proceso de fisión en relación con la banda de estabilidad?, figura 21.3. **(b)** Dado que sólo se liberan dos o tres neutrones por evento de fisión y sabiendo que el núcleo que experimenta fisión tienen una relación de neutrones a protones característica de un núcleo pesado, ¿qué tipo de desintegración esperaría que fuera dominante entre los productos de la fisión?

21.61 Los radicales hidroxilo pueden sustraer átomos de hidrógeno de las moléculas ("abstracción de hidrógeno"), y los iones hidróxido pueden sustraer protones de las moléculas ("desprotonación"). Escriba las ecuaciones de reacción y las estructuras de puntos de Lewis para las reacciones de abstracción de hidrógeno y desprotonación para el ácido carboxílico genérico R-COOH con el radical hidroxilo y ion hidróxido, respectivamente. ¿Por qué el radical hidroxilo es más tóxico para los sistemas vivos que el ion hidróxido?

21.62 Utilice la estructura de Lewis para representar los reactivos y productos en la ecuación 21.31. ¿Por qué el ion H_2O^+ es una especie radical libre?

21.63 Una rata de laboratorio es expuesta a una fuente de radiaciones alfa cuya actividad es de 14.3 mCi. **(a)** ¿Cuál es la actividad de la radiación en desintegraciones por segundo?, ¿en becquerels? **(b)** La rata tiene una masa de 385 g y se expone a la radiación por 14.0 s, y absorbe 35% de las partículas alfa emitidas, cada una con una energía de 9.12×10^{-13} J. Calcule la dosis que se absorbe en milirads y grays. **(c)** Si el RBE de la radiación es de 9.5, calcule la dosis efectiva de absorción en mrem y Sv.

21.64 Una persona de 65 kg se expone accidentalmente durante 240 s a una fuente de 15 mCi de radiación beta que proviene de una muestra de ${}^{90}Sr$. **(a)** ¿Cuál es la actividad de la fuente de radiación en desintegraciones por segundo?, ¿en becquerels? **(b)** Cada partícula beta tiene una energía de 8.75×10^{-14} J, y una persona absorbe 7.5% de la radiación. Asuma que la radiación que se absorbe se distribuye sobre el cuerpo completo de una persona, y calcule la dosis absorbida en rads y en grays. **(c)** Si el RBE de las partículas beta es 1.0, ¿cuál es la dosis efectiva en mrem y en sieverts? **(d)** ¿Cómo se compara la magnitud de esta dosis de radiación con la de una mamografía (300 mrem)?

EJERCICIOS ADICIONALES

21.65 El radón-222 se desintegra a un núcleo estable mediante una serie de tres emisiones alfa y dos emisiones beta. ¿Cuál es el núcleo estable que se forma?

21.66 Un neutrón libre es inestable y se desintegra en un protón con una vida media de 10.4 min. **(a)** ¿Qué otras partículas se forman? **(b)** ¿Por qué los neutrones de los núcleos atómicos no se desintegran a la misma velocidad?

21.67 El americio-241 es un emisor alfa utilizado en los detectores de humo. La radiación alfa ioniza las moléculas dentro de un espacio lleno de aire entre los dos electrodos dentro del detector de humo, para generar corriente. Cuando hay humo presente, las moléculas ionizadas se enlazan con las partículas de humo y la corriente disminuye; cuando la corriente diminuye lo suficiente, suena la alarma. **(a)** Escriba la ecuación nuclear correspondiente con la desintegración alfa del americio-241. **(b)** ¿Por qué un emisor alfa es una mejor opción que un emisor gamma para un detector de humo? **(c)** En un detector comercial de humo, solamente hay 0.2 microgramos de americio. Calcule la energía equivalente a la pérdida de masa de esta cantidad de americio debida a la radiación alfa. La masa atómica del americio-241 es 241.056829 uma. **(d)** La vida media del americio-241 es de 432 años; la vida media del americio-240 es de 2.12 días. ¿Por qué el isótopo 241 es una mejor opción para un detector de humo?

21.68 El cloro tiene dos núclidos estables, ${}^{35}Cl$ y ${}^{37}Cl$. Por el contrario, el ${}^{36}Cl$ es un núclido radiactivo que se desintegra mediante emisión beta. **(a)** ¿Cuál es el producto de desintegración de ${}^{36}Cl$? **(b)** De acuerdo con las reglas empíricas sobre la estabilidad nuclear, explique por qué el núcleo de ${}^{36}Cl$ es menos estable que ${}^{35}Cl$ o ${}^{37}Cl$.

21.69 Los científicos nucleares han sintetizado aproximadamente 1600 núcleos no conocidos en la naturaleza. Es posible el descubrimiento de un mayor número mediante el bombardeo de iones pesados usando aceleradores de partículas de alta energía. Complete y balancee las siguientes reacciones, las cuales involucran bombardeos de iones pesados.

(a) ${}^{6}_{3}Li + {}^{56}_{28}Ni \longrightarrow ?$

(b) ${}^{48}_{20}Ca + {}^{248}_{96}Cm \longrightarrow {}^{147}_{62}Sm + ?$

(c) ${}^{88}_{38}Sr + {}^{84}_{36}Kr \longrightarrow {}^{116}_{46}Pd + ?$

(d) ${}^{48}_{20}Ca + {}^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{70}_{30}Zn + 4\,{}^{1}_{0}n + 2?$

[21.70] El radioisótopo sintético del tecnesio-99, el cual se desintegra mediante emisión beta, es el isótopo más utilizado en la medicina nuclear. Los datos siguientes se recolectaron en una muestra de ${}^{99}Tc$:

Desintegraciones por minuto	Tiempo (h)
180	0
130	2.5
104	5.0
77	7.5
59	10.0
46	12.5
24	17.5

Mediante estos datos, haga una gráfica y una curva apropiadas que coincidan para determinar la vida media.

[21.71] De acuerdo con las regulaciones de corriente, la dosis máxima permitida de estroncio-90 en el cuerpo de un adulto es de 1 μCi(1×10^{-6}Ci). Mediante el uso de la velocidad de relación = kN, calcule el número de átomos de estroncio-90 que corresponde a esta dosis. ¿A qué masa de estroncio-90 corresponde ésta? La vida media del estroncio-90 es de 28.8 años.

[21.72] Suponga que tiene un dispositivo detector que es capaz de contar cada evento de desintegración de una muestra radiactiva de plutonio-239 ($t_{1/2}$ es de 24,000 años). ¿Cuántos conteos por segundo obtendrá a partir de una muestra que contiene 0.385 g de plutonio-239?

21.73 El acetato de metilo (CH_3COOCH_3) se forma mediante la reacción de ácido acético con alcohol metílico. Si el alcohol metílico se marca con oxígeno-18, el oxígeno-18 termina en el acetato de metilo:

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}OH + H^{18}OCH_3 \longrightarrow CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{}^{18}OCH_3 + H_2O$$

¿Qué enlaces se rompen en la reacción, el enlace C—OH del ácido y el enlace O—H del alcohol, o el enlace O—H del ácido y el enlace C—OH del alcohol? Explique su respuesta.

21.74 Se diseñó un experimento para determinar si una planta acuática absorbía iones yoduro del agua. El yodo-131 ($t_{1/2}$ = 8.02 días) se adicionó como trazador, en la forma de ion yoduro, a un tanque que contiene las plantas. La actividad inicial de una muestra de 1.00-μL del agua era de 214 cuentas por minuto. Después de 30 días el nivel de actividad en una muestra de 1.00 μL era de 15.7 conteos por minuto. ¿Las plantas absorbieron el yoduro del agua? Explique su respuesta.

21.75 Las masas nucleares de ^{7}Be, ^{9}Be y ^{10}Be son 7.0147, 9.0100 y 10.0113 uma, respectivamente. ¿Cuál de estos núcleos tiene la mayor energía de enlace por nucleón?

[21.76] Una muestra de 26.00 g de agua que contiene tritio, ^3_1H, emits 1.50×10^3 emite 1.50×10^3 partículas beta por segundo. El tritio es un emisor beta débil, con una vida media de 12.3 años. ¿Qué fracción de todo el hidrógeno en la muestra de agua es tritio?

21.77 El Sol irradia energía al espacio a la velocidad de 3.9×10^{26} J/s. **(a)** Calcule la velocidad de pérdida de masa del Sol en kg/s. **(b)** ¿De qué manera se pierde esta masa? **(c)** Se estima que el Sol contiene 9×10^{56} protones libres. ¿Cuántos protones por segundo se consumen en las reacciones nucleares en el Sol?

[21.78] La energía promedio que se libera en la fisión de un solo núcleo de uranio-235 es de aproximadamente 3×10^{-11} J. Si la conversión de esta energía a electricidad en una planta de energía nuclear tiene una eficiencia de 40%, ¿qué masa de uranio-235 experimenta fisión en un año en una planta que produce 1000 MW (megawatts)? Recuerde que un watt es 1 J/s.

[21.79] Pruebas realizadas con humanos en Boston en 1965 y 1966, posteriores a la época de las pruebas de la bomba atómica, revelaron cantidades promedio de aproximadamente 2 pCi de radiactividad de plutonio en una persona promedio. ¿Cuántas desintegraciones por segundo implica este nivel de actividad? Si cada partícula alfa deposita 8×10^{-13} J de energía y si la persona promedio pesa 75 kg, calcule el número de rads y rems de radiación en 1 año a partir de dicho nivel de plutonio.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

21.80 Una muestra de 53.8 mg de perclorato de sodio contiene cloro-36 radiactivo (cuya masa atómica es 36.0 uma). Si 29.6% de los átomos de cloro en la muestra son de cloro-36 y el resto son átomos de cloro no radiactivo que se presentan en la naturaleza, ¿cuántas desintegraciones por segundo se producen mediante esta muestra? La vida media del cloro-36 es 3.0×10^5 años.

21.81 Calcule la masa de octano, $C_8H_{18}(l)$, que se debe quemar en el aire para que evolucione en la misma cantidad de energía a la que produce mediante la fusión de 1.0 g de hidrógeno en la siguiente reacción de fusión:

$$4\,^1_1H \longrightarrow {}^4_2He + 2\,^0_1e$$

Asuma que todos los productos de la combustión del octano están en su fase gaseosa. Utilice los datos del ejercicio 21.50, del apéndice C y de la cubierta interior del libro. La entalpía de formación estándar del octano es −250.1 kJ/mol.

21.82 Una muestra de un emisor alfa con una actividad de 0.18 Ci se almacena en un contenedor sellado de 25.0 mL a 22 °C durante 245 días. **(a)** ¿Cuántas partículas alfa se forman durante este tiempo? **(b)** Asumiendo que cada partícula alfa se convierte en un átomo de helio, ¿cuál es la presión parcial del helio gaseoso en el contenedor después de este periodo de 245 días?

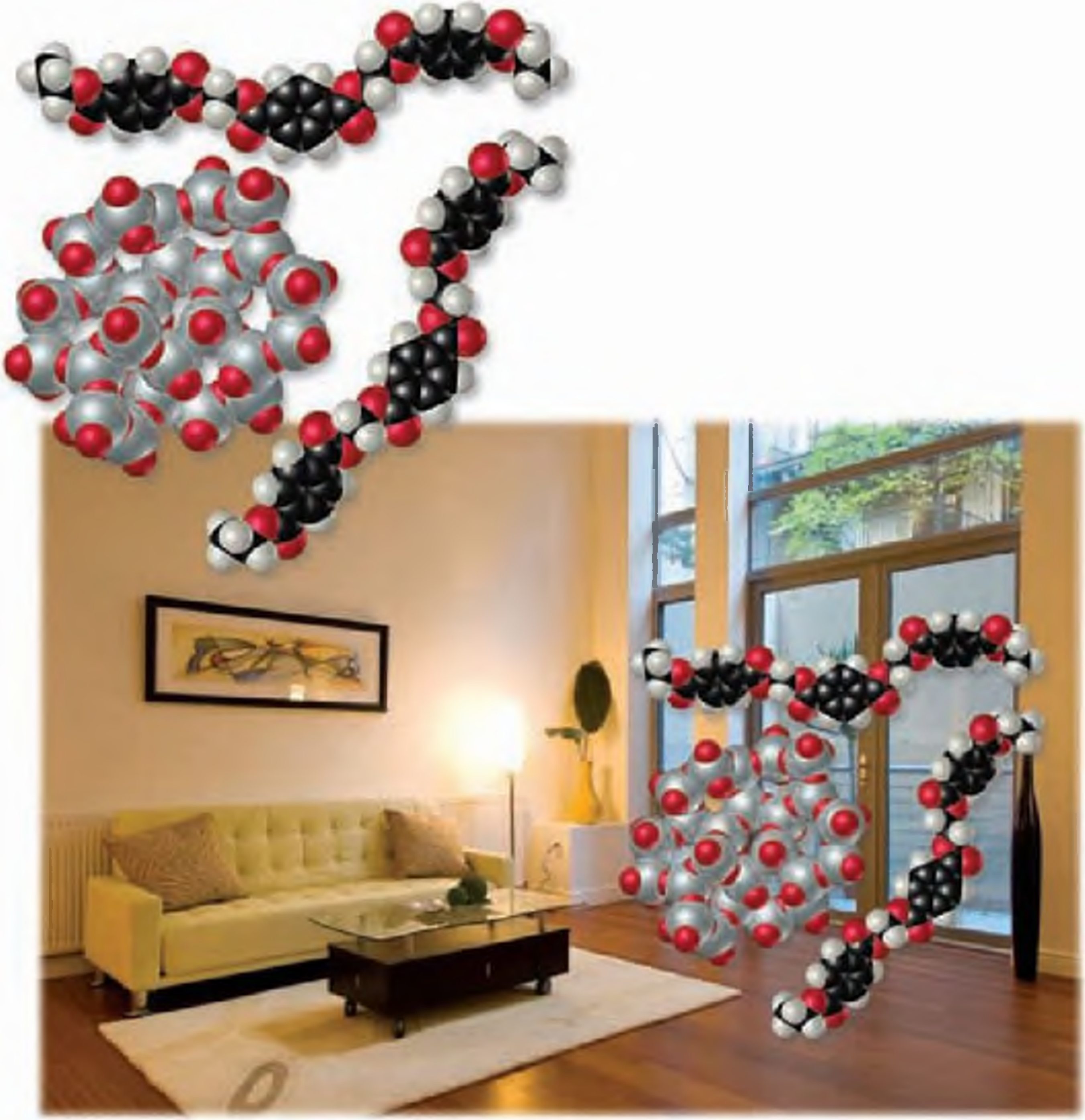
[21.83] Se quemaron en O_2 muestras de carbón de Stonehenge en Inglaterra, y el CO_2 gaseoso resultante se burbujeó en una disolución de $Ca(OH)_2$ (agua de cal), dando como resultado la precipitación de $CaCO_3$. El $CaCO_3$ se eliminó mediante filtración y secado. Una muestra de 788 mg de $CaCO_3$ tenía una radiactividad de 1.5×10^{-2} Bq debido al carbono-14. En comparación, los organismos vivos experimentan 15.3 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. Mediante el uso de la vida media del carbono-14, 5715 años, calcule la antigüedad de la muestra de agua de cal.

21.84 Cuando un positrón se aniquila por la combinación con un electrón, resultan dos fotones con la misma energía. ¿Cuál es la longitud de onda de estos fotones?, ¿son fotones de rayos gamma?

21.85 Se mezcla una muestra de 25.0 mL de una disolución de nitrato de bario 0.050 M con 25.0 mL de una disolución de sulfato de sodio 0.050 M marcado con azufre-35 radiactivo. La actividad de la disolución inicial de sulfato de sodio era de 1.22×10^6 Bq/mL. Una vez que el precipitado resultante se elimino mediante filtración, el filtrado restante de encontró que tenía una actividad de 250 Bq/mL. **(a)** Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que se lleva a cabo. **(b)** Calcule la K_{ps} para el precipitado bajo las condiciones del experimento.

CAPÍTULO 22

QUÍMICA DE LOS NO METALES



UNA MODERNA SALA DE ESTAR

A CONTINUACIÓN...

22.1 Conceptos generales: tendencias periódicas y reacciones químicas
Comenzamos con un repaso de las tendencias periódicas generales y los tipos de reacciones químicas que nos ayudará a enfocarnos en los patrones de comportamiento generales conforme analicemos cada familia de la tabla periódica.

22.2 El hidrógeno
El primer no metal que consideraremos es el hidrógeno, un elemento que forma compuestos con la mayoría de los otros no metales y muchos metales.

22.3 Grupo 8A: los gases nobles
Luego consideraremos a los gases nobles, los elementos del grupo 8A, los cuales presentan una reactividad química muy limitada (los fluoruros y óxidos del Xe son los más numerosos).

22.4 Grupo 7A: los halógenos
Después analizaremos el grupo de los elementos más electronegativos: los halógenos, grupo 7A. Éstos tienen una química abundante e importante, con el F y el Cl que tienen en particular gran importancia comercial.

22.5 El oxígeno
En esta sección consideraremos al oxígeno, el elemento más abundante en masa tanto en la corteza terrestre como en el cuerpo humano. La química del oxígeno incluye a los compuestos óxidos y peróxidos.

22.6 Los demás elementos del grupo 6A: S, Se, Te y Po
Estudiaremos a los demás miembros del grupo 6A (S, Se, Te y Po), de los cuales el azufre es el más importante.

22.7 El nitrógeno
Luego analizaremos al nitrógeno, un componente fundamental de nuestra atmósfera. Éste forma compuestos en los que su número de oxidación varía de −3 a +5, incluyendo compuestos tan importantes como el NH_3 y el HNO_3.

22.8 Los demás elementos del grupo 5A: P, As, Sb y Bi
De los demás elementos del grupo 5A (P, As, Sb y Bi) nos enfocaremos de manera detallada en el fósforo, el único que desempeña una función importante y benéfica en los sistemas biológicos. Además, el fósforo es el de mayor importancia a nivel comercial.

22.9 El carbono
Luego nos enfocaremos en los compuestos inorgánicos del carbono.

22.10 Los demás elementos del grupo 4A: Si, Ge, Sn y Pb
Después consideraremos al silicio, el elemento más abundante e importante de los demás miembros del grupo 4A. Los óxidos de silicio son las sustancias estructurales de la corteza terrestre.

22.11 El boro
Por último analizaremos al boro, el único elemento no metálico del grupo 3A.

LA FOTOGRAFÍA QUE INICIA ESTE CAPÍTULO muestra una sala moderna y atractiva. Un gran número de elementos químicos intervinieron en la creación del espacio y de toda su decoración. La innovación química ha dado como resultado una gran cantidad de materiales que forman los objetos de la vida moderna.

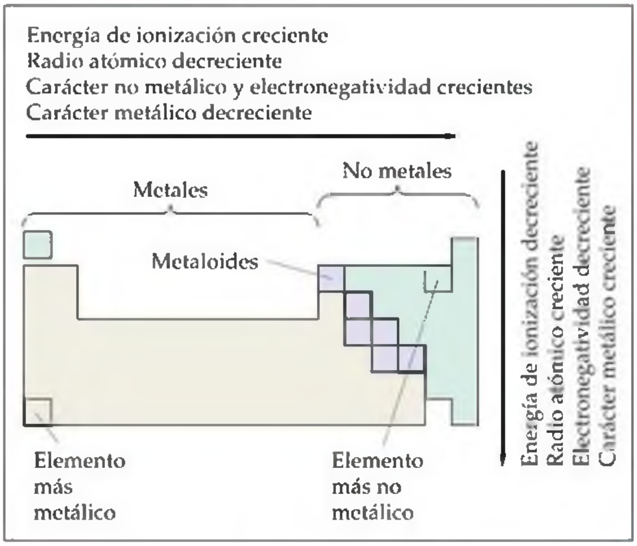
En capítulos anteriores aprendimos sobre una gran variedad de tipos de reacciones químicas que permiten a los químicos preparar y purificar los materiales. También aprendimos sobre cómo las propiedades de las sustancias puras y las mezclas dependen de las propiedades moleculares subyacentes. ∞ (Capítulo 11) Pero, ¿qué son las propiedades químicas y físicas de los elementos que conforman estos materiales? En éste y en el siguiente capítulo analizaremos las propiedades de muchos elementos y cómo éstas determinan las posibilidades de aplicaciones útiles.

Si observamos la fotografía que inicia este capítulo, resulta sorprendente que mucho de lo que vemos está formado a partir de elementos no metálicos. El florero de cerámica que aparece en la esquina está hecho de arcilla, la cual es principalmente

dióxido de silicio. Es seguro que los cojines del sillón y la alfombra fueron tejidos con fibras poliméricas que básicamente son no metálicas. (Sección 12.6) La pintura de las paredes, el vidrio de las ventanas, la pantalla de las lámparas y casi todos los muebles son principalmente no metales. Los metales son importantes, ya que son necesarios para fabricar las instalaciones eléctricas en las paredes, tal vez las vigas de acero para las estructuras de la construcción, o quizá los accesorios de fontanería. Sin embargo, en general los objetos de esta imagen están construidos en gran medida con no metales.

En este capítulo daremos una perspectiva general a la química descriptiva de los elementos no metálicos; comenzaremos con el hidrógeno y luego avanzaremos poco a poco, grupo por grupo, de derecha a izquierda en la tabla periódica. Consideraremos cómo se presentan los elementos en la naturaleza, cómo se obtienen de sus fuentes y cómo se utilizan. Pondremos énfasis en el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y el carbono. Estos cuatro no metales forman muchos compuestos importantes a nivel comercial y forman parte del 99% de los átomos que necesitan las células vivas.

Conforme estudie la llamada *química descriptiva*, es importante buscar tendencias en lugar de intentar memorizar todos los hechos presentados. La tabla periódica es la herramienta más valiosa para realizar esta tarea.

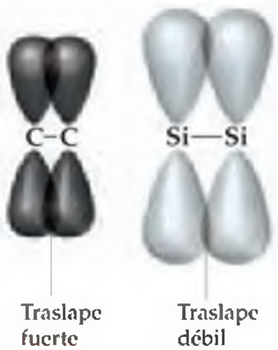


▼ **Figura 22.1 Tendencias de las propiedades de los elementos.** Propiedades fundamentales de los elementos en función de su posición en la tabla periódica.

22.1 CONCEPTOS GENERALES: TENDENCIAS PERIÓDICAS Y REACCIONES QUÍMICAS

Recuerde que podemos clasificar a los elementos como metales, metaloides y no metales. (Sección 7.6) Con excepción del hidrógeno, el cual es un caso especial, los no metales ocupan la parte superior derecha de la tabla periódica. Esta división de elementos se relaciona muy bien con las tendencias en las propiedades de los elementos, como resume la figura 22.1 ◄. Por ejemplo, la electronegatividad aumenta conforme nos movemos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo de la tabla, y disminuye cuando descendemos por un grupo en particular. Entonces, los no metales son más electronegativos que los metales. Esta diferencia da lugar a la formación de sólidos iónicos en reacciones entre metales y no metales. (Secciones 7.6, 8.2 y 8.4) En contraste, los compuestos formados entre no metales son sustancias moleculares y con frecuencia son gases, líquidos o sólidos volátiles a temperatura ambiente. (Secciones 7.8 y 8.4)

Entre los no metales, la química que presenta el primer miembro de un grupo puede variar de muchas formas importantes de la química de los miembros subsiguientes. Por ejemplo, los no metales del tercer periodo y más abajo pueden dar cabida a un mayor número de vecinos enlazados. (Sección 8.7) Otra diferencia importante es que el primer elemento de cualquier grupo puede formar enlaces π con más facilidad que los miembros que están más abajo en el grupo. Esta tendencia se debe, en parte, al tamaño atómico. Los átomos pequeños pueden aproximarse más entre sí. Como resultado, el traslape lateral de los orbitales *p*, el cual da como resultado la formación de enlaces π, es más efectivo para el primer elemento de cada grupo (Figura 22.2 ◄). Un traslape más efectivo significa enlaces π más fuertes, como se refleja en las entalpías de enlace de sus enlaces múltiples. (Sección 8.8) Por ejemplo, la diferencia en las entalpías de enlace de los enlaces C—C y C=C es de aproximadamente 270 kJ/mol (Tabla 8.4); este valor refleja la "fuerza" de un enlace π carbono-carbono. En comparación, la fuerza de un enlace π silicio-silicio es sólo de alrededor de 100 kJ/mol, mucho más baja que la del carbono. Como veremos, los enlaces π son importantes sobre todo en la química del carbono, el nitrógeno y el oxígeno, los cuales con frecuencia forman enlaces múltiples. Por otra parte, los elementos de los periodos 3, 4, 5 y 6 de la tabla periódica tienden a formar sólo enlaces sencillos.



▲ **Figura 22.2 Enlaces π de los elementos del segundo y tercer periodos.** Comparación de la formación de enlaces π por el traslape lateral de los orbitales *p* entre dos átomos de carbono y entre dos átomos de silicio. La distancia entre los núcleos aumenta conforme nos movemos del carbono al silicio. Los orbitales *p* no se traslapan de forma efectiva entre dos átomos de silicio debido a su separación mayor.

La gran capacidad de los elementos del segundo periodo para formar enlaces π es un factor importante para determinar las estructuras de estos elementos y sus compuestos. Por ejemplo, compare las formas elementales del carbono y el silicio.

El carbono tiene cuatro alótropos cristalinos principales: diamante, grafito, buckminsterfullereno y nanotubos de carbono. (Sección 11.8) El diamante es un sólido de red covalente que tiene enlaces σ C—C pero no tiene enlaces π. El grafito, el buckminsterfullereno y los nanotubos de carbono tienen enlaces π que resultan del traslape lateral de los orbitales p. El silicio elemental sólo existe como sólido de red covalente como el diamante, con enlaces σ; el silicio no presenta formas análogas al grafito, buckminsterfullereno o nanotubos de carbono, aparentemente debido a que los enlaces π Si—Si son débiles.

De forma similar vemos diferencias importantes en los dióxidos de carbono y silicio (Figura 22.3 ▶). El CO_2 es una sustancia molecular con enlaces dobles C—O, mientras que el SiO_2 no contiene enlaces dobles. El SiO_2 es un sólido de red covalente en el que cuatro átomos de oxígeno se unen con cada átomo de silicio por medio de enlaces sencillos, y forman una estructura extendida que tiene la fórmula empírica SiO_2.

▲ **Figura 22.3 Comparación del SiO_2 y el CO_2.** El SiO_2 sólo tiene enlaces sencillos, mientras que el CO_2 tiene enlaces dobles.

PIÉNSELO UN POCO

El nitrógeno elemental se encuentra en la naturaleza como $N_2(g)$. ¿Esperaría que el fósforo se encontrara en la naturaleza como $P_2(g)$? Explique su respuesta.

EJERCICIO RESUELTO 22.1 | Identificación de las propiedades de los elementos

Considere los elementos Li, K, N, P y Ne. A partir de esta lista seleccione el elemento que **(a)** sea el más electronegativo, **(b)** tenga el carácter metálico más grande, **(c)** pueda enlazarse a más de cuatro átomos vecinos en una molécula, **(d)** forme enlaces π con más facilidad.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos una lista de elementos y se nos pide predecir varias propiedades que puedan relacionarse con tendencias periódicas.

Estrategia: Podemos utilizar la explicación anterior, en particular la del resumen de la figura 22.1, para guiar nuestras respuestas. Así, primero debemos localizar cada elemento en la tabla periódica.

Resolución:

(a) La electronegatividad aumenta conforme avanzamos hacia la parte superior derecha de la tabla periódica, excluyendo los gases nobles. Así, el nitrógeno (N) es el elemento más electronegativo de todos los elementos mencionados.

(b) El carácter metálico se correlaciona de forma inversa con la electronegatividad; entre menos electronegativo es un elemento, su carácter metálico es más grande. Por lo tanto, el elemento con el carácter metálico más grande es el potasio (K), el cual es el que se acerca más a la esquina inferior izquierda de la tabla periódica.

(c) Los no metales tienden a formar compuestos moleculares, por lo que podemos limitar nuestras opciones a los tres no metales de la lista: N, P y Ne. Para formar más de cuatro enlaces, un elemento debe poder expandir su capa de valencia para permitir más de un octeto de electrones a su alrededor. La expansión de la capa de valencia se presenta en el caso de los elementos del tercer periodo o más abajo de la tabla periódica; el nitrógeno y el neón se encuentran en el segundo periodo y no presentarán una expansión de sus capas de valencia. Por lo tanto, la respuesta es fósforo (P).

(d) Los no metales del segundo periodo forman enlaces π con mayor facilidad que los elementos del tercer periodo y más abajo. No existen compuestos conocidos que contengan enlaces covalentes con el gas noble Ne. Entonces, el otro elemento del segundo periodo, N, es el elemento de la lista que forma enlaces π con mayor facilidad.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Considere los elementos Be, C, Cl, Sb y Cs. Seleccione el elemento que **(a)** es el menos electronegativo, **(b)** presenta más carácter metálico, **(c)** es más probable que participe de forma extensa en la formación de enlaces π, **(d)** es más probable que sea un metaloide.
Respuestas: **(a)** Cs, **(b)** Cl, **(c)** C, **(d)** Sb.

Reacciones químicas

En éste y en capítulos posteriores presentaremos un gran número de reacciones químicas. Verá que resulta útil observar tendencias generales en los patrones de reactividad. Ya hemos visto varias categorías generales de reacciones: reacciones de combustión (Sección 3.2), reacciones de metátesis (Sección 4.2), reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry (transferencia de protones) (Sección 16.2), reacciones

ácido-base de Lewis (Sección 16.11) y reacciones redox (Sección 20.1). Como el O_2 y el H_2O son muy abundantes en nuestro ambiente, es de particular importancia que consideremos las reacciones posibles de estas sustancias con otros compuestos. Cerca de un tercio de las reacciones que explicaremos en este capítulo involucran al O_2 (reacciones de oxidación o combustión) o al H_2O (en especial las reacciones de transferencia de protones).

En las reacciones de combustión con el O_2, los compuestos que contienen hidrógeno producen H_2O. Los que contienen carbono producen CO_2 (a menos que la cantidad de O_2 sea insuficiente, en cuyo caso puede formarse CO o incluso C). Los compuestos que contienen nitrógeno tienden a formar N_2, aunque puede llegar a formarse NO en casos especiales o en pequeñas cantidades. La siguiente reacción ilustra estas generalizaciones:

$$4\,CH_3NH_2(g) + 9\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g) + 2\,N_2(g) \qquad [22.1]$$

La formación de H_2O, CO_2 y N_2 refleja la gran estabilidad termodinámica de estas sustancias, la cual se manifiesta por las grandes energías de enlace de los enlaces O—H, C═O y N≡N que contienen (463, 799 y 941 kJ/mol, respectivamente). (Sección 8.8)

Cuando trate con reacciones de transferencia de protones, recuerde que entre más débil es el ácido de Brønsted-Lowry, más fuerte es su base conjugada. (Sección 16.2) Por ejemplo, el H_2, OH^-, NH_3 y CH_4 son donadores de protones extremadamente débiles que *no* tienden a actuar como ácidos en presencia de agua. Así, las especies formadas a partir de ellos mediante la eliminación de uno o más protones (como H^-, O^{2-} y NH_2^-) son bases demasiado fuertes. Todos reaccionan fácilmente con agua, eliminando protones del H_2O para formar OH^-. Las siguientes reacciones son ilustrativas:

$$CH_3^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow CH_4(g) + OH^-(ac) \qquad [22.2]$$

$$N^{3-}(ac) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow NH_3(ac) + 3\,OH^-(ac) \qquad [22.3]$$

EJERCICIO RESUELTO 22.2 | Predicción de los productos de reacciones químicas

Prediga los productos formados en cada una de las siguientes reacciones y escriba una ecuación balanceada:

(a) $CH_3NHNH_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$

(b) $Mg_3P_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos proporciona los reactivos de dos ecuaciones químicas y se nos pide predecir los productos y después balancear las ecuaciones.

Estrategia: Debemos analizar los reactivos para ver si podemos reconocer un tipo de reacción. En **(a)** el compuesto de carbono está reaccionando con O_2, lo que sugiere una reacción de combustión. En **(b)** el agua reacciona con un compuesto iónico. El anión, P^{3-}, es una base fuerte y el H_2O puede actuar como un ácido, por lo que los reactivos sugieren una reacción ácido-base (transferencia de protones).

Resolución: **(a)** De acuerdo con la composición elemental del compuesto de carbono, esta reacción de combustión debe producir CO_2, H_2O y N_2:

$$2\,CH_3NHNH_2(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g) + 2\,N_2(g)$$

(b) El Mg_3P_2 es un compuesto iónico que consiste en iones Mg^{2+} y P^{3-}. El ion P^{3-}, como el N^{3-}, tiene una fuerte afinidad por los protones y reacciona con H_2O para formar OH^- y PH_3 (el PH^{2-}, PH_2^- y PH_3 son donadores de protones extremadamente débiles).

$$Mg_3P_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,PH_3(g) + 3\,Mg(OH)_2(s)$$

El $Mg(OH)_2$ es poco soluble en agua y precipitará.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba una ecuación balanceada para la reacción de hidruro de sodio sólido con agua.

Respuesta: $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$.

22.2 EL HIDRÓGENO

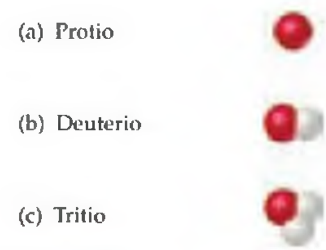
El químico inglés Henry Cavendish (1731-1810) fue el primero en obtener hidrógeno puro. Debido a que el elemento produce agua cuando arde en aire, el químico francés Lavoisier le dio el nombre de *hidrógeno*, lo que significa "productor de agua" (del griego *hydro*, agua, y *gennao*, producir).

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo. Es el combustible nuclear consumido por nuestro Sol y otras estrellas para producir energía. (Sección 21.8) Aunque cerca del 75% de la masa conocida del universo está compuesta por hidrógeno, éste sólo constituye el 0.87% de la masa de la Tierra. La mayor parte del hidrógeno de nuestro planeta está asociado con el oxígeno. El agua, la cual es 11% de hidrógeno en masa, es el compuesto de hidrógeno más abundante.

Isótopos del hidrógeno

El isótopo más común del hidrógeno, ${}^1_1H$, tiene un núcleo que consiste en un solo protón. Este isótopo, algunas veces conocido como **protio**,* representa el 99.9844% del hidrógeno presente en la naturaleza.

Hay otros dos isótopos conocidos: ${}^2_1H$, cuyo núcleo contiene un protón y un neutrón, y ${}^3_1H$, cuyo núcleo contiene un protón y dos neutrones (Figura 22.4 ▶). El isótopo ${}^2_1H$, llamado **deuterio**, representa el 0.0156% del hidrógeno presente en la naturaleza; no es radiactivo. Al deuterio en general se le representa con el símbolo D en las fórmulas químicas, como en el caso del D_2O (óxido de deuterio), el cual se conoce como *agua pesada*.



▲ **Figura 22.4 Núcleos de los tres isótopos del hidrógeno.** (a) El protio, ${}^1_1H$, tiene un solo protón (representado como una esfera roja) en su núcleo. (b) El deuterio, ${}^2_1H$, tiene un protón y un neutrón (representado como una esfera gris). (c) El tritio, ${}^3_1H$, tiene un protón y dos neutrones. Recuerde que los núcleos son muy pequeños. (Sección 2.3)

Debido a que un átomo de deuterio tiene aproximadamente el doble de masa que un átomo de protio, las propiedades de las sustancias que contienen deuterio difieren hasta cierto punto de aquellas análogas que contienen protio "normal". Por ejemplo, los puntos de fusión y ebullición normales del D_2O son 3.81 °C y 101.42 °C, respectivamente, mientras que los del H_2O son 0.00 °C y 100.00 °C. No es sorprendente que la densidad del D_2O a 25 °C (1.104 g/mL) sea mayor que la del H_2O (0.997 g/mL). Reemplazar protio con deuterio (un proceso llamado *deuteración*) también puede tener un profundo efecto sobre las velocidades de las reacciones, un fenómeno llamado *efecto isotópico cinético*. De hecho, el agua pesada puede obtenerse mediante la electrólisis de agua ordinaria, debido a que el D_2O experimenta la electrólisis a menor velocidad y, por lo tanto, se concentra durante la electrólisis.

El tercer isótopo, ${}^3_1H$, se conoce como **tritio**. Éste es radiactivo, con una vida media de 12.3 años.

$${}^3_1H \longrightarrow {}^3_2He + {}^{0}_{-1}e \quad t_{1/2} = 12.3 \text{ años} \qquad [22.4]$$

Debido a su vida media corta, sólo existen cantidades trazas de tritio de forma natural. El isótopo puede sintetizarse en reactores nucleares mediante el bombardeo de litio-6 con neutrones.

$${}^6_3Li + {}^1_0n \longrightarrow {}^3_1H + {}^4_2He \qquad [22.5]$$

El deuterio y el tritio han resultado muy valiosos cuando se estudian reacciones de compuestos que contienen hidrógeno. Un compuesto puede "marcarse" reemplazando uno o más átomos de hidrógeno ordinario en ubicaciones específicas dentro de una molécula por deuterio o tritio. Al comparar la ubicación de la marca en los reactivos con la de los productos, con frecuencia puede inferirse el mecanismo de la reacción. Por ejemplo, cuando se agrega alcohol metílico (CH_3OH) en D_2O, el átomo de H del enlace O—H se intercambia rápidamente con los átomos de D del D_2O, formando CH_3OD. Los átomos de H del grupo CH_3 no se intercambian. Este experimento demuestra la estabilidad cinética de los enlaces C—H y revela la rapidez a la que se rompe y se vuelve a formar el enlace O—H de la molécula.

La asignación de nombres únicos a los isótopos se limita al hidrógeno. Debido a las diferencias proporcionalmente grandes entre sus masas, los isótopos del H muestran diferencias más apreciables en sus propiedades que los isótopos de elementos más pesados.

Propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es el único elemento que no es un miembro de ninguna familia de la tabla periódica. Debido a su configuración electrónica $1s^1$, por lo general se coloca arriba del litio en la tabla periódica. Sin embargo, definitivamente *no* es un metal alcalino. Forma un ion positivo con mucho menos facilidad que cualquier metal alcalino. La energía de ionización del átomo de hidrógeno es 1312 kJ/mol, mientras que la del litio es 520 kJ/mol.

En ocasiones al hidrógeno se le coloca arriba de los halógenos en la tabla periódica, ya que el átomo de hidrógeno puede aceptar un electrón para formar el *ion hidruro*, H^-, el cual tiene la misma configuración electrónica que el helio. Sin embargo, la afinidad electrónica del hidrógeno ($E = -73$ kJ/mol) no es tan grande como la de algún halógeno; la afinidad electrónica del flúor es −328 kJ/mol y la del yodo es −295 kJ/mol. ∞ (Sección 7.5) En general, el hidrógeno no muestra mayor parecido con los halógenos que como lo hace con los metales alcalinos.

A temperatura ambiente el hidrógeno elemental existe como un gas incoloro, inodoro e insípido, compuesto por moléculas diatómicas. Al H_2 podemos llamarlo dihidrógeno, pero se le conoce de manera más común como hidrógeno molecular o tan sólo hidrógeno. Como el H_2 es no polar y sólo tiene dos electrones, las fuerzas de atracción entre las moléculas son extremadamente débiles. Como resultado, el punto de fusión (−259 °C) y el punto de ebullición (−253 °C) del H_2 son muy bajos.

La entalpía de enlace H—H (436 kJ/mol) es elevada para un solo enlace (Tabla 8.4). En comparación, la entalpía de enlace Cl—Cl es de sólo 242 kJ/mol. Como el H_2 tiene un enlace fuerte, la mayoría de las reacciones del H_2 son lentas a temperatura ambiente. Sin embargo, la molécula se activa con facilidad mediante calor, irradiación o catálisis. El proceso de activación en general produce átomos de hidrógeno, los cuales son muy reactivos. Una vez que el H_2 se activa, reacciona de manera rápida y exotérmica con una amplia variedad de sustancias.

El hidrógeno forma enlaces covalentes fuertes con muchos elementos, incluyendo el oxígeno; la entalpía de enlace O—H es 463 kJ/mol. La formación del enlace fuerte O—H hace del hidrógeno un agente reductor efectivo para muchos óxidos metálicos. Por ejemplo, cuando el H_2 pasa sobre CuO calentado, se produce cobre.

$$CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(g) \qquad [22.6]$$

Cuando el H_2 se enciende en presencia de aire, se lleva a cabo una reacción vigorosa que forma H_2O. El aire con tan sólo 4% de H_2 (en volumen) es potencialmente explosivo. La combustión de mezclas hidrógeno-oxígeno en general se utiliza en motores de cohetes de combustible líquido como los de los transbordadores espaciales. El hidrógeno y el oxígeno se almacenan a temperaturas bajas en forma líquida.

Preparación de hidrógeno

Cuando se necesita una pequeña cantidad de H_2 en el laboratorio, por lo general se obtiene mediante la reacción de un metal activo como el zinc y un ácido fuerte diluido como el HCl o H_2SO_4.

$$Zn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) \qquad [22.7]$$

Por medio de la reacción del metano (CH_4, el principal componente del gas natural) con vapor de agua a 1100 °C, se producen grandes cantidades de H_2. Podemos visualizar que en este proceso intervienen las siguientes reacciones:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\,H_2(g) \qquad [22.8]$$

$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad [22.9]$$

Cuando se calienta a aproximadamente 1000 °C, el carbono también reacciona con vapor de agua para producir una mezcla de H_2 y CO gaseosos.

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + CO(g) \qquad [22.10]$$

Esta mezcla, conocida como *gas de agua*, se utiliza como un combustible industrial.

Un panorama detallado — LA ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO

La reacción del hidrógeno con oxígeno es altamente exotérmica:

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)\ \Delta H = -483.6\text{ kJ} \qquad [22.11]$$

Debido a que el único producto de la reacción es vapor de agua, resulta atractiva la idea de utilizar hidrógeno como combustible en una celda de combustible automotriz. (Sección 20.7) De forma alterna, el hidrógeno podría quemarse directamente con oxígeno de la atmósfera en un motor de combustión interna. En cualquier caso, sería necesario generar hidrógeno elemental a gran escala y preparar su transporte y almacenamiento. Por lo tanto, es necesario considerar las ventajas de la llamada economía del hidrógeno, en vista de las dificultades potenciales y costos. Es factible la generación de hidrógeno a partir de combustible fósil, pero esa estrategia podría generar dificultades en el transporte y manejo del hidrógeno gaseoso, una sustancia peligrosamente combustible.

La generación de H_2 a través de la electrólisis del agua es en principio la ruta más limpia, debido a que este proceso sólo produce hidrógeno y oxígeno. (Figura 1.7 y Sección 20.9) Sin embargo, la energía necesaria para electrolizar el agua debe provenir de alguna parte. Si quemamos combustibles fósiles para generar la electricidad utilizada para la producción de hidrógeno, no avanzamos demasiado hacia una verdadera economía del hidrógeno. En cambio, si la energía para la electrólisis proviene de una planta de energía hidroeléctrica o nuclear, a partir de celdas solares o mediante generadores de viento (Figura 22.5 ▼), podría evitarse el consumo de fuentes de energía no renovable y la producción no deseada de CO_2.

Ejercicios relacionados: ***22.9, 22.30, 22.99.***

▲ **Figura 22.5 Energía eólica.** Los molinos de viento representan una ruta hacia la energía eléctrica que puede impulsar la economía del hidrógeno.

La electrólisis simple del agua consume demasiada energía y por consecuencia es demasiado costosa para que se utilice de manera comercial en la producción de H_2. Sin embargo, el H_2 se produce como un producto secundario (o subproducto) en la electrólisis de disoluciones de salmuera (NaCl), durante la producción de Cl_2 y NaOH:

$$2\,NaCl(ac) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} H_2(g) + Cl_2(g) + 2\,NaOH(ac) \qquad [22.12]$$

Usos del hidrógeno

El hidrógeno es una sustancia importante a nivel comercial: en Estados Unidos se producen cada año alrededor de 2×10^8 kg (220,000 tons). Más de dos tercios del H_2 producido se utiliza para sintetizar amoniaco mediante el proceso Haber. (Sección 15.2) El hidrógeno también se utiliza para producir metanol (CH_3OH) mediante la reacción catalítica de CO y H_2 a presión y temperatura altas.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g) \qquad [22.13]$$

Compuestos binarios del hidrógeno

El hidrógeno reacciona con otros elementos para formar compuestos de tres tipos generales: (1) hidruros iónicos, (2) hidruros metálicos y (3) hidruros moleculares.

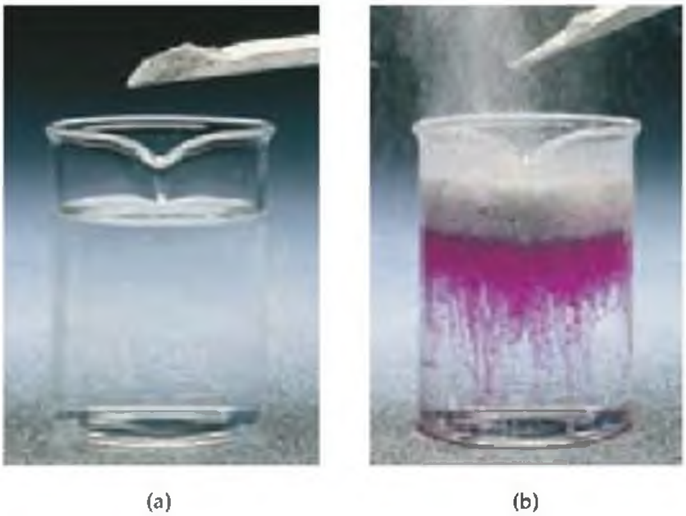
Los **hidruros iónicos** se forman con metales alcalinos y alcalinotérreos pesados (Ca, Sr y Ba). Estos metales activos son mucho menos electronegativos que el hidrógeno. Como consecuencia, el hidrógeno adquiere electrones de ellos para formar iones hidruro (H^-):

$$Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s) \qquad [22.14]$$

El ion hidruro es muy básico y reacciona con facilidad con compuestos que tienen incluso protones ácidos que son débiles para formar H_2. Por ejemplo, el H^- reacciona fácilmente con H_2O.

$$H^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + OH^-(ac) \qquad [22.15]$$

Por lo tanto los hidruros iónicos pueden utilizarse como fuentes convenientes (aunque costosas) de H_2. El hidruro de calcio (CaH_2) se vende de manera comercial y se utiliza para inflar balsas salvavidas, globos meteorológicos y similares, en



▲ **Figura 22.6 Reacción de CaH_2 con agua.** (a) CaH_2 en polvo que se va a adicionar al agua. (b) La reacción es vigorosa y exotérmica. El color púrpura rojizo se debe a la adición de fenolftaleína al agua e indica la formación de iones OH^-. El burbujeo se debe a la formación de H_2 gaseoso.

donde se necesita un medio sencillo y compacto para producir H_2. La reacción de CaH_2 con H_2O aparece en la figura 22.6 ◄.

La reacción entre el H^- y el H_2O (Ecuación 22.15) es una reacción ácido base y una reacción redox. Por lo tanto el ion H^- es una buena base *y* un buen agente reductor. De hecho, los hidruros pueden reducir el O_2 en OH^-.

$$2\,NaH(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NaOH(s) \qquad [22.16]$$

Así, los hidruros en general se almacenan en un ambiente libre de humedad y aire.

Los **hidruros metálicos** se forman cuando el hidrógeno reacciona con metales de transición. Estos compuestos llevan este nombre debido a que mantienen su conductividad y otras propiedades metálicas. En el caso de muchos hidruros metálicos, la proporción de átomos del metal con respecto a los átomos de hidrógeno no es fija o en un número entero pequeño. La composición puede variar dentro de un intervalo, de acuerdo con las condiciones de síntesis. Por ejemplo, es posible producir TiH_2, pero las preparaciones en general generan $TiH_{1.8}$, el cual tiene alrededor de 10% menos de hidrógeno que el TiH_2. A estos hidruros metálicos no estequiométricos algunas veces se les llama *hidruros intersticiales*.

4A	5A	6A	7A
$CH_4(g)$ −50.8	$NH_3(g)$ −16.7	$H_2O(l)$ −237	$HF(g)$ −271
$SiH_4(g)$ +56.9	$PH_3(g)$ +18.2	$H_2S(g)$ −33.0	$HCl(g)$ −95.3
$GeH_4(g)$ +117	$AsH_3(g)$ +111	$H_2Se(g)$ +71	$HBr(g)$ −53.2
	$SbH_3(g)$ +187	$H_2Te(g)$ +138	$HI(g)$ +1.30

▲ **Figura 22.7 Energías libres estándar de formación de hidruros moleculares.** Todos los valores están en kilojoules por mol de hidruro.

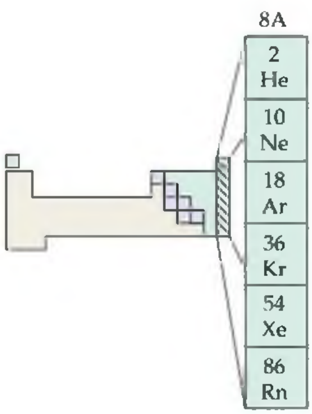
Los **hidruros moleculares**, formados por no metales y semimetales, son gases o líquidos bajo condiciones estándar. Los hidruros moleculares sencillos aparecen en la figura 22.7 ◄, junto con sus energías libres estándar de formación, ΔG_f°. En cada familia la estabilidad térmica (medida mediante ΔG_f°) disminuye cuando descendemos por la familia (recuerde que entre más estable es un compuesto con respecto a sus elementos en condiciones estándar, más negativo es ΔG_f°). Conforme avancemos en el análisis de otros elementos no metálicos, examinaremos con más detalle a los hidruros moleculares.

PIÉNSELO UN POCO

Si la reacción $H_2(g) + Se(s) \rightleftharpoons H_2Se(g)$ estuviera en equilibrio con una presión de $H_2(g)$ de 1 atm, ¿habría más $H_2Se(g)$ presente?

22.3 GRUPO 8A: LOS GASES NOBLES

Los elementos del grupo 8A no son reactivos químicamente. De hecho, casi todas nuestras referencias a estos elementos se han relacionado con sus propiedades físicas, como cuando explicamos las fuerzas intermoleculares. ∞ (Sección 11.2) La relativa inactividad de estos elementos se debe a la presencia de un octeto completo de electrones en la capa de valencia (con excepción del He, el cual tiene una capa 1s llena). La estabilidad de tales arreglos se refleja en las energías de ionización altas de los elementos del grupo 8A. ∞ (Sección 7.4)



Los elementos del grupo 8A son gases a temperatura ambiente; son componentes de la atmósfera terrestre, excepto por el radón, el cual existe sólo como un radioisótopo de vida corta. ∞ (Sección 21.9) Sólo el argón es relativamente abundante (Tabla 18.1). El neón, argón, criptón y xenón se recuperan del aire líquido por destilación. El argón se utiliza como atmósfera inerte en bombillas eléctricas. El gas conduce el calor lejos del filamento, pero no reacciona con él. También se utiliza como atmósfera protectora para prevenir la oxidación en soldaduras y en ciertos procesos metalúrgicos a alta temperatura.

El helio es, de muchas formas, el más importante de los gases nobles. El helio líquido se utiliza como refrigerante para realizar experimentos a muy bajas temperaturas. El helio hierve a 4.2 K bajo 1 atm de presión, el punto de ebullición más bajo de cualquier sustancia. Por fortuna el helio se encuentra en concentraciones relativamente altas en muchos pozos de gas natural. Parte de este helio se separa para satisfacer las demandas actuales y otra parte se conserva para uso posterior.

TABLA 22.1 ■ Propiedades de los compuestos de xenón

Compuesto	Estado de oxidación del Xe	Punto de fusión (°C)	ΔH_f° (kJ/mol)[a]
XeF_2	+2	129	−109(*g*)
XeF_4	+4	117	−218(*g*)
XeF_6	+6	49	−298(*g*)
$XeOF_4$	+6	−41 a −28	+146(*l*)
XeO_3	+6	–[b]	+402(*s*)
XeO_2F_2	+6	31	+145(*s*)
XeO_4	+8	–[c]	—

[a] A 25 °C, para el compuesto en el estado indicado.
[b] Sólido; se descompone a 40 °C.
[c] Sólido; se descompone a −40 °C.

Compuestos de los gases nobles

Debido a que los gases nobles son extremadamente estables, sólo experimentarán reacciones bajo condiciones muy rigurosas. Además, podríamos esperar que los gases nobles más pesados tuvieran más posibilidades de formar compuestos, ya que sus energías de ionización son más bajas (Figura 7.11). Una energía de ionización más baja sugiere la posibilidad de compartir un electrón con otro átomo, lo cual daría lugar a un enlace químico. También, debido a que los elementos del grupo 8A (excepto el helio) ya contienen ocho electrones en su capa de valencia, la formación de enlaces covalentes requerirá una capa de valencia expandida. La expansión de la capa de valencia ocurre más fácilmente en átomos más grandes. ∞ (Sección 8.7)

El primer compuesto de un gas noble se preparó en 1962. Este descubrimiento causó sensación, ya que restó importancia a la creencia de que los elementos de los gases nobles en realidad eran químicamente inertes. El estudio inicial involucró al xenón en combinación con flúor, el elemento que esperaríamos fuera el más reactivo. Desde entonces los químicos han preparado diversos compuestos de xenón con flúor y oxígeno. Algunas propiedades de estas sustancias aparecen en la tabla 22.1 ▲. Los tres fluoruros (XeF_2, XeF_4 y XeF_6) se producen por la reacción directa de los elementos. Al variar la proporción de los reactivos y alterar las condiciones de la reacción, se puede obtener uno de los tres compuestos. Los compuestos que contienen oxígeno se forman cuando los fluoruros reaccionan con agua, como en la ecuación 22.17:

$$XeF_6(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow XeO_3(ac) + 6\,HF(ac) \qquad [22.17]$$

EJERCICIO RESUELTO 22.3 | Predicción de una estructura molecular

Utilice el modelo RPECV para predecir la estructura del XeF_4.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos predecir la estructura geométrica, a partir únicamente de la fórmula molecular.

Estrategia: Para predecir la estructura, primero debemos escribir la estructura de Lewis para la molécula. Después contamos el número de pares de electrones (dominios) alrededor del átomo central de Xe y utilizamos ese número y el número de enlaces para predecir la geometría, como explicamos en la sección 9.2.

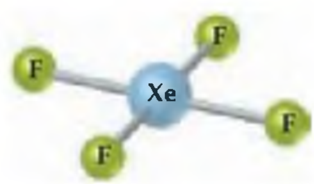
Resolución: El número total de electrones de la capa de valencia involucrado es 36 (8 del xenón y 7 de cada uno de los cuatro átomos de flúor). Esto da lugar a la estructura de Lewis de la figura 22.8(a) ▶. El Xe tiene 12 electrones en su capa de valencia, por lo que esperamos una disposición octaédrica de 6 pares de electrones. Dos de éstos son pares no enlazantes. Debido a que los pares no enlazantes requieren un mayor volumen que los pares enlazantes (Sección 9.2), es razonable esperar que estos pares no enlazantes sean opuestos entre sí. La estructura esperada es cuadrada plana, como se aprecia en la figura 22.8(b).

Comentario: La estructura determinada experimentalmente coincide con esta predicción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Describa la geometría de dominio de electrones y la geometría molecular del XeF_2.
Respuesta: Trigonal bipiramidal, lineal.

(a)

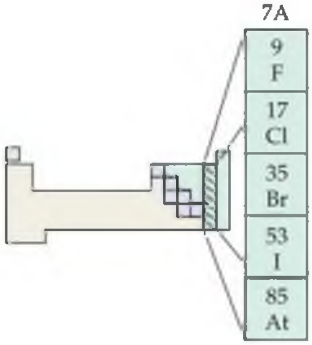


(b)

▲ Figura 22.8 **Tetrafluoruro de xenón.** (a) Estructura de Lewis. (b) Geometría molecular.

Los otros elementos de los gases nobles forman compuestos de una manera mucho menos fácil que el xenón. Durante muchos años, sólo se conocía con certeza un compuesto binario del criptón, el KrF_2, que se descompone en sus elementos a −10 °C. Otros compuestos del criptón han sido obtenidos a temperaturas muy bajas (40 K).

22.4 GRUPO 7A: LOS HALÓGENOS



Los elementos del grupo 7A, los halógenos, tienen configuraciones electrónicas externas ns^2np^5, donde n varía de 2 a 6. Los halógenos tienen afinidades electrónicas negativas grandes (Sección 7.5), y casi siempre alcanzan una configuración de gas noble ganando un electrón, lo que da como resultado un estado de oxidación de −1. El flúor, que es el elemento más electronegativo, sólo existe en compuestos en el estado −1. Los demás halógenos también presentan estados de oxidación positivos de hasta +7, en combinación con átomos más electronegativos como el O. En los estados de oxidación positivos los halógenos tienden a ser buenos agentes oxidantes que aceptan electrones con facilidad.

El cloro, bromo y yodo se encuentran como halogenuros en el agua de mar y en depósitos de sal. El flúor está presente en los minerales fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6) y fluorapatita [$Ca_5(PO_4)_3F$].* Sólo la fluorita es una fuente comercial importante de flúor.

Todos los isótopos del astato son radiactivos. El isótopo de vida más larga es el astato-210, el cual tiene una vida media de 8.1 horas y se desintegra principalmente mediante la captura de electrones. Debido a que el astato es muy inestable en términos de desintegración nuclear, se conoce muy poco acerca de su química.

Propiedades y preparación de los halógenos

Algunas de las propiedades de los halógenos se resumen en la tabla 22.2 ▼. La mayoría de las propiedades varían de forma regular conforme nos movemos del flúor hacia el yodo. Por ejemplo, la electronegatividad disminuye de forma continua de 4.0 en el caso del flúor hasta 2.5 en el caso del yodo.

En condiciones ordinarias los halógenos existen como moléculas diatómicas. Las moléculas se mantienen unidas en estados sólido y líquido mediante las fuerzas de dispersión de London. ∞∞ (Sección 11.2) Como el I_2 es la más grande y la más polarizable de las moléculas de halógenos, las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de I_2 son las más fuertes. Así, la molécula de I_2 tiene el punto de fusión y de ebullición más elevado. A temperatura ambiente y 1 atm de presión, la molécula de I_2 es un sólido, la de Br_2 es un líquido y la de Cl_2 y F_2 son gases. El cloro se licua fácilmente bajo compresión a temperatura ambiente y en general se almacena y manipula en forma líquida bajo presión en recipientes de acero.

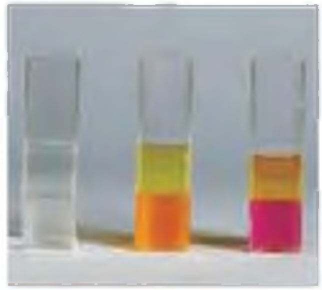
La entalpía de enlace comparativamente baja del F_2 (155 kJ/mol) explica en parte la reactividad extrema del flúor elemental. Debido a su alta reactividad, es muy difícil trabajar con F_2. Ciertos metales, como el cobre y el níquel, pueden utilizarse para contener al F_2, ya que sus superficies forman una capa protectora de fluoruro metálico. El cloro y los halógenos metálicos más pesados también son reactivos, aunque menos que el flúor.

TABLA 22.2 ■ Algunas propiedades de los halógenos

Propiedad	F	Cl	Br	I
Radio atómico (Å)	0.71	0.99	1.14	1.33
Radio iónico, X^- (Å)	1.33	1.81	1.96	2.20
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1681	1251	1140	1008
Afinidad electrónica (kJ/mol)	−328	−349	−325	−295
Electronegatividad	4.0	3.0	2.8	2.5
Entalpía de enlace sencillo X—X (kJ/mol)	155	242	193	151
Potencial de reducción (V):				
$\frac{1}{2}X_2(ac) + e^- \longrightarrow X^-(ac)$	2.87	1.36	1.07	0.54

**Los minerales son sustancias sólidas presentes en la naturaleza. En general se conocen por sus nombres comunes en lugar de sus nombres químicos. Lo que conocemos como roca es un agregado de diferentes tipos de minerales.*

Debido a sus electronegatividades altas, los halógenos tienden a ganar electrones de otras sustancias y por consiguiente actúan como agentes oxidantes. La capacidad oxidante de los halógenos, indicada por sus potenciales de reducción estándar, disminuye conforme descendemos por el grupo. Como resultado, un halógeno dado es capaz de oxidar los aniones de los halógenos que se encuentran abajo de él en el grupo. Por ejemplo, el Cl_2 oxidará al Br^- y al I^-, pero no al F^-, como vemos en la figura 22.9 ▶.



▲ **Figura 22.9 Reacción de Cl_2 con disoluciones acuosas de NaF, NaBr y NaI.** Cada disolución está en contacto con tetracloruro de carbono (CCl_4), el cual forma la capa inferior de cada recipiente. Los halógenos son más solubles en CCl_4 que en H_2O. Como el ion F^- de la disolución de NaF (izquierda) no reacciona con Cl_2, tanto la capa acuosa como la capa de CCl_4 permanecen incoloras. El ion Br^- de la disolución de NaBr (centro) es oxidado por el Cl_2 para formar Br_2, y se produce una capa acuosa amarilla y una capa anaranjada de CCl_4. El ion I^- de la disolución de NaI (derecha) es oxidado en I_2, y se produce una capa acuosa ámbar y una capa violeta de CCl_4.

EJERCICIO RESUELTO 22.4 | **Predicción de reacciones químicas entre los halógenos**

Escriba la ecuación balanceada para la reacción, si existe alguna, que ocurre entre **(a)** $I^-(ac)$ y $Br_2(l)$, **(b)** $Cl^-(ac)$ y $I_2(s)$.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide determinar si ocurre una reacción cuando un halogenuro en particular y un halógeno se combinan.

Estrategia: Un halógeno dado es capaz de reducir aniones de los halógenos que se encuentran abajo de él en la tabla periódica. Entonces, el halógeno más pequeño (el de menor número atómico) terminará como el ion halogenuro. Si el halógeno con el número atómico más pequeño ya es el halogenuro, entonces no habrá reacción. Por lo tanto, la clave para determinar si ocurrirá una reacción consiste en localizar a los elementos en la tabla periódica.

Resolución:

(a) El Br_2 puede oxidar (eliminar electrones de) los aniones de los halógenos que se encuentran abajo de él en la tabla periódica. Entonces oxidará al I^-

$$2\,I^-(ac) + Br_2(ac) \longrightarrow I_2(s) + 2\,Br^-(ac)$$

(b) El Cl^- es el anión de un halógeno que se encuentra arriba del yodo en la tabla periódica. Por lo tanto, el I_2 no puede oxidar al Cl^-; no hay reacción.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación química balanceada para la reacción que ocurre entre el $Br^-(ac)$ y el $Cl_2(ac)$.

Respuesta: $2\,Br^-(ac) + Cl_2(ac) \longrightarrow Br_2(ac) + 2\,Cl^-(ac)$.

Observe en la tabla 22.2 que el potencial de reducción estándar del F_2 es excepcionalmente alto. El flúor gaseoso oxida con facilidad al agua:

$$F_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HF(ac) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad E° = 1.80\text{ V} \qquad [22.18]$$

El flúor no puede prepararse por oxidación electrolítica de disoluciones acuosas de sales de fluoruro, debido a que el agua misma se oxida con más facilidad que el F^-. ∞ (Sección 20.9) En la práctica, el elemento se forma por la oxidación electrolítica de una disolución de KF en HF anhidro.

El cloro se produce principalmente por la electrólisis de cloruro de sodio fundido o acuoso, como describimos en las secciones 20.9 y 23.4. Tanto el bromo como el yodo se obtienen comercialmente de las salmueras que contienen iones halogenuros mediante su oxidación con Cl_2.

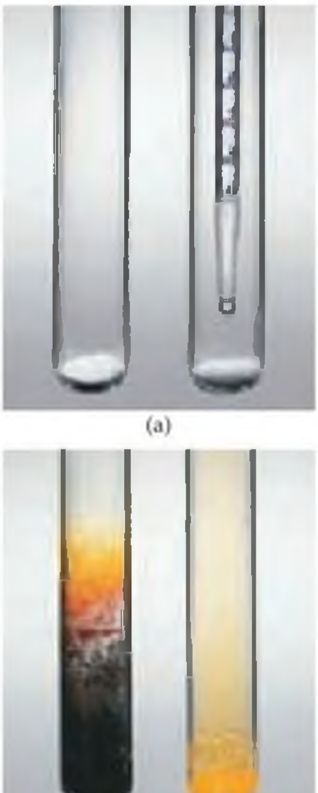
Usos de los halógenos

El flúor es una sustancia química con importancia industrial. Por ejemplo, se utiliza para preparar fluorocarbonos, compuestos muy estables que contienen carbono y flúor que se utilizan como refrigerantes, lubricantes y plásticos. El teflón® (Figura 22.10 ▶) es un fluorocarbono polimérico notable por su elevada estabilidad térmica y su falta de reactividad química.

▲ **Figura 22.10 Estructura del Teflón®, un polímero de fluorocarbono.** Este polímero es un análogo del polietileno (Sección 12.6) en el cual los átomos de H del polietileno han sido reemplazados por átomos de F.

El cloro es por mucho el halógeno con más importancia comercial. En Estados Unidos se produce cada año cerca de 1×10^{10} kg (10 millones de toneladas) de Cl_2. Además, la producción anual de cloruro de hidrógeno es de aproximadamente 4.0×10^9 kg (4.4 millones de toneladas). Cerca de la mitad de este cloro al final se destina a la producción de compuestos orgánicos que contienen cloro, como el cloruro de vinilo (C_2H_3Cl), el cual se utiliza para fabricar plásticos de cloruro de polivinilo

▲ **Figura 22.11 Sal yodatada.** La sal de mesa común que ha sido tratada con yodo, contiene 0.02% de KI en masa.



(a)

(b)

▲ **Figura 22.12 Reacción de H_2SO_4 con NaI y NaBr.** (a) El yoduro de sodio se encuentra en el tubo de ensayo de la izquierda y el bromuro de sodio en el tubo de la derecha. El ácido sulfúrico se encuentra en la pipeta. (b) La adición de ácido sulfúrico a los tubos de ensayo ocasiona la oxidación del yoduro de sodio para producir el yoduro más oscuro que se muestra en el tubo de la izquierda. El bromuro de sodio se oxida y se forma el bromuro de color café amarillento del tubo de la derecha. Cuando está más concentrado, el bromo tiene un color café rojizo.

(PVC). ∞ (Sección 12.6) Gran parte del resto se utiliza como agente blanqueador en las industrias papelera y textil. Cuando el Cl_2 se disuelve en una base diluida fría, se desproporciona en Cl^- e hipoclorito, ClO^-.

$$Cl_2(ac) + 2\,OH^-(ac) \rightleftharpoons Cl^-(ac) + ClO^-(ac) + H_2O(l) \qquad [22.19]$$

El hipoclorito de sodio (NaClO) es el componente activo de muchos blanqueadores líquidos. El cloro también se utiliza en el tratamiento de agua para oxidar y, por consiguiente, destruir las bacterias. ∞ (Sección 18.6)

Un uso común del yodo es como KI en la sal de mesa. La sal yodatada (Figura 22.11 ◂) proporciona la pequeña cantidad de yodo necesaria en nuestra dieta; es esencial para la formación de tiroxina, una hormona secretada por la glándula tiroides. La falta de yodo en la dieta da como resultado un crecimiento de la glándula tiroides, una condición conocida como *bocio*.

Los halogenuros de hidrógeno

Todos los halógenos forman moléculas diatómicas estables con el hidrógeno. Las disoluciones acuosas de HCl, HBr y HI son ácidos fuertes. Los halogenuros de hidrógeno pueden formarse por la reacción directa de los elementos. Sin embargo, la forma más importante para prepararlos es mediante la reacción de una sal del halogenuro con un ácido fuerte no volátil. Tanto el HF como el HCl se preparan de esta forma mediante la reacción de una sal económica y muy accesible con ácido sulfúrico concentrado, como ilustra la siguiente ecuación:

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(l) \xrightarrow{\Delta} 2\,HF(g) + CaSO_4(s) \qquad [22.20]$$

Ni el HBr ni el HI pueden prepararse mediante reacciones análogas de sales con H_2SO_4, debido a que este ácido oxida al Br^- y al I^- (Figura 22.12 ◂). Esta diferencia de reactividad refleja la mayor facilidad de oxidación del Br^- y I^- con respecto al F^- y Cl^-. Estas oxidaciones indeseables se evitan utilizando un ácido no volátil, como el H_3PO_4, que es un agente oxidante más débil que el H_2SO_4.

EJERCICIO RESUELTO 22.5 | Cómo escribir una ecuación química balanceada

Escriba una ecuación balanceada para la formación de bromuro de hidrógeno gaseoso a partir de la reacción de bromuro de sodio sólido con ácido fosfórico.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide que escribamos una ecuación balanceada para la reacción entre NaBr y H_3PO_4 para formar HBr y otro producto.

Estrategia: Como en la ecuación 22.20, tiene lugar una reacción de metátesis. ∞ (Sección 4.2) Supongamos que sólo uno de los hidrógenos del H_3PO_4 reacciona (el número real depende de las condiciones de la reacción). Entonces, el ion $H_2PO_4^-$ restante se asociará con el ion Na^+ como NaH_2PO_4 entre los productos de la ecuación.

Resolución: La ecuación balanceada es

$$NaBr(s) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow NaH_2PO_4(ac) + HBr(ac)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación balanceada para la preparación de HI a partir de NaI y H_3PO_4.
Respuesta: $NaI(s) + H_3PO_4(l) \longrightarrow NaH_2PO_4(s) + HI(g)$.

Cuando los halogenuros de hidrógeno se disuelven en agua, forman disoluciones de ácidos halohídricos. Estas disoluciones presentan las propiedades características de los ácidos, como reacciones con metales activos para producir hidrógeno gaseoso. ∞ (Sección 4.4) El ácido fluorhídrico también reacciona fácilmente con sílice (SiO_2) y con silicatos para formar ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6):

$$SiO_2(s) + 6\,HF(ac) \longrightarrow H_2SiF_6(ac) + 2\,H_2O(l) \qquad [22.21]$$

El vidrio consiste principalmente de estructuras de silicato (Sección 22.10) y estas reacciones permiten grabar o escarchar al vidrio (Figura 22.13 ▸).

Compuestos interhalógenos

Debido a que los halógenos existen como moléculas diatómicas, existen moléculas diatómicas de dos halógenos distintos. Estos compuestos son los ejemplos más sencillos de **interhalógenos**, compuestos como el ClF y IF_5, formados por dos halógenos diferentes.

Con una excepción, los compuestos interhalógenos superiores tienen un átomo central de Cl, Br o I rodeado por 3, 5 o 7 átomos de flúor. El gran tamaño del átomo de yodo permite la formación de IF_3, IF_5 y IF_7, donde el estado de oxidación del I es +3, +5 y +7, respectivamente. En el caso de los átomos de bromo y cloro que son más pequeños, sólo se forman compuestos con 3 o 5 átomos de flúor. Los únicos compuestos interhalógenos superiores que no tienen átomos externos de F son el ICl_3 y el ICl_5; el gran tamaño del átomo de I puede dar cabida a cinco átomos de Cl, mientras que el Br no es lo suficientemente grande para permitir que incluso el $BrCl_3$ se forme. Todos los compuestos interhalógenos son agentes oxidantes poderosos.

▲ Figura 22.13 **Vidrio grabado o escarchado.** Los diseños como éste se producen primero recubriendo el vidrio con cera y después quitándola sólo en las áreas por grabar. Cuando se trata con ácido fluorhídrico, las áreas del vidrio expuestas son atacadas y se produce el efecto de grabado.

Oxiácidos y oxianiones

La tabla 22.3▼ resume las fórmulas de los oxiácidos formados con halógenos que se conocen y la forma de nombrarlos.* ∞ (Sección 2.8) Las fuerzas de acidez de los oxiácidos aumentan cuando aumenta el estado de oxidación del átomo del halógeno central. ∞ (Sección 16.10) Todos los oxiácidos son agentes oxidantes fuertes. Los oxianiones, los cuales se forman al eliminar H^+ a los oxiácidos, por lo general son más estables que los oxiácidos. Las sales de hipoclorito se utilizan como blanqueadores y desinfectantes, debido a las capacidades de oxidación poderosas del ion ClO^-. El clorito de sodio se utiliza como agente blanqueador. Asimismo las sales clorato son muy reactivas. Por ejemplo, el clorato de potasio se utiliza para fabricar cerillos y fuegos artificiales.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál esperaría que fuera el agente oxidante más fuerte, $NaBrO_3$ o $NaClO_3$?

El ácido perclórico y sus sales son los más estables de los oxiácidos y oxianiones. Las disoluciones diluidas de ácido perclórico son muy seguras y muchas sales de perclorato son estables, excepto cuando se calientan con materiales orgánicos. Cuando se calientan, los percloratos pueden volverse oxidantes vigorosos e incluso violentos. Por lo tanto, debe tenerse mucha precaución cuando se manejen estas sustancias, y es crucial evitar el contacto entre los percloratos y materiales que se oxidan con facilidad, como los metales activos y los compuestos orgánicos combustibles. El uso de perclorato de amonio (NH_4ClO_4) como oxidante en los cohetes impulsores del transbordador espacial demuestra el poder oxidante de los percloratos. El propelente sólido contiene una mezcla de NH_4ClO_4 y aluminio en polvo, el agente reductor. Cada lanzamiento del transbordador requiere aproximadamente 6×10^5 kg (700 toneladas) de NH_4ClO_4 (Figura 22.14►).

▲ Figura 22.14 **Lanzamiento de un transbordador espacial desde el Centro Espacial Kennedy.**

TABLA 22.3 ■ Oxiácidos estables de los halógenos

Estado de oxidación del halógeno	Fórmula del ácido: Cl	Br	I	Nombre del ácido
+1	HClO	HBrO	HIO	Ácido *hipo*hal*oso*
+3	$HClO_2$	—	—	Ácido hal*oso*
+5	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3	Ácido hál*ico*
+7	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4, H_5IO_6	Ácido *per*hál*ico*

**El flúor forma un oxiácido, HOF. Debido a que la electronegatividad del flúor es mayor que la del oxígeno, en este compuesto debemos considerar que el flúor se encuentra en un estado de oxidación de −1 y que el oxígeno está en un estado de oxidación 0.*

La química y la vida ¿CUÁNTO PERCLORATO ES DEMASIADO?

Desde la década de 1950 tanto la NASA como el Pentágono han utilizado perclorato de amonio, NH_4ClO_4, como combustible de cohetes. El resultado es que en muchas regiones de Estados Unidos se han encontrado trazas del ion perclorato en el agua subterránea, con niveles que van de 4 a 100 ppb.

El perclorato es conocido por suprimir los niveles hormonales humanos, actuando en la glándula tiroides. Sin embargo, existe controversia sobre si las cantidades encontradas en el agua potable son lo suficientemente elevadas para ocasionar problemas de salud. La Agencia de Protección al Ambiente hoy en día establece que no es probable que una dosis de 0.007 mg por kg de peso corporal por día ocasione efectos adversos para la salud en los humanos. En el caso de una persona de 70 kg (154 lb) que bebe 2 L de agua por día, las cantidades de concentración son de 25 ppb. California ha propuesto establecer un estándar de 6 ppb.

Eliminar el ion perclorato de los suministros de agua no es proceso fácil. Aunque el perclorato es un agente oxidante, el ion ClO_4^- es muy estable en disolución acuosa. Una vía prometedora es emplear la reducción biológica, utilizando microorganismos. Mientras las investigaciones continúan con el fin de reducir los niveles de perclorato del agua potable, las agencias del gobierno federal de Estados Unidos continúan analizando el nivel que es seguro.

***Ejercicios relacionados:* 22.39, 22.40, 22.101.**

▲ **Figura 22.15 Joseph Priestley (1733-1804).** Priestley se interesó en la química a la edad de 39 años. Él vivía a un lado de una cervecería, en la que podía obtener dióxido de carbono, por lo que sus estudios primero se enfocaron en este gas y después se extendieron a otros gases. Debido a que se sospechaba que era simpatizante de las revoluciones estadounidense y francesa, su iglesia, su casa y su laboratorio en Birmingham, Inglaterra, fueron incendiados por una multitud en 1791. Priestley tuvo que huir de incógnito. Al final, emigró a Estados Unidos en 1794, en donde vivió el resto de su vida en relativo aislamiento en Pensilvania.

22.5 EL OXÍGENO

A mediados del siglo XVII, los científicos reconocieron que el aire contenía un componente asociado con la combustión y la respiración. Sin embargo, dicho componente no se obtuvo hasta 1774, cuando Joseph Priestley (Figura 22.15 ◀) descubrió el oxígeno. Posteriormente Lavoisier nombró al elemento *oxígeno*, que significa "formador de ácidos".

El oxígeno se encuentra en combinación con otros elementos en una gran variedad de compuestos. De hecho, el oxígeno es el elemento más abundante en masa tanto en la corteza terrestre como en el cuerpo humano. Es el agente oxidante para el metabolismo de nuestros alimentos y es crucial para la vida humana.

Propiedades del oxígeno

El oxígeno tiene dos alótropos, O_2 y O_3. Cuando hablamos de oxígeno molecular o sólo oxígeno, en general se entiende que hablamos de *dioxígeno* (O_2), la forma normal del elemento; al O_3 se le conoce como *ozono*.

A temperatura ambiente el dioxígeno es un gas incoloro e inodoro. Se condensa para formar líquido a −183 °C y se congela a −218 °C. Sólo es ligeramente soluble en agua (0.04 g/L o 0.001 *M* a 25 °C), pero su presencia en el agua es esencial para la vida marina.

La configuración electrónica del átomo de oxígeno es $[He]2s^22p^4$. Entonces, el oxígeno puede completar su octeto de electrones aceptando dos electrones para formar el ion óxido (O^{2-}), o compartiendo dos electrones. En sus compuestos covalentes tiende a formar dos enlaces: ya sea dos enlaces sencillos, como en el H_2O, o un enlace doble, como en el formaldehído ($H_2C{=}O$). La molécula misma de O_2 contiene un enlace doble. ∞∞ (Sección 9.8)

El enlace del O_2 es muy fuerte (la entalpía de enlace es 495 kJ/mol). El oxígeno también forma enlaces fuertes con muchos otros elementos. Como consecuencia, muchos compuestos que contienen oxígeno son termodinámicamente más estables que el O_2. Sin embargo, en ausencia de un catalizador, la mayoría de las reacciones del O_2 tienen energías de activación altas y por lo tanto necesitan temperaturas elevadas para avanzar a una velocidad adecuada. No obstante, una vez que comienza una reacción lo suficientemente exotérmica, puede acelerar con rapidez y producir una reacción con violencia explosiva.

Preparación del oxígeno

Casi todo el oxígeno comercial se obtiene del aire. El punto de ebullición normal del O_2 es −183 °C, mientras que el del N_2, el otro componente principal del aire, es −196 °C. Entonces, cuando el aire se licua y después se le calienta, el N_2 hierve y deja O_2 líquido contaminado principalmente por pequeñas cantidades de N_2 y Ar.

En el laboratorio podemos obtener O_2 calentando peróxido de hidrógeno acuoso o clorato de potasio sólido ($KClO_3$):

$$2\,KClO_3(s) \longrightarrow 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g) \qquad [22.22]$$

El dióxido de manganeso (MnO_2) cataliza ambas reacciones.

Gran parte del O_2 de la atmósfera se repone mediante el proceso de fotosíntesis, en el que las plantas verdes utilizan la energía solar para generar O_2 a partir del CO_2 atmosférico. Por lo tanto, la fotosíntesis regenera el O_2 y consume CO_2.

▲ **Figura 22.16 Soldadura con un soplete de oxiacetileno.** El calor de combustión del acetileno es excepcionalmente elevado, por lo cual se alcanza una temperatura de flama muy elevada.

Usos del oxígeno

El oxígeno es una de las sustancias químicas industriales más utilizadas, clasificado sólo después del ácido sulfúrico (H_2SO_4) y del nitrógeno (N_2). En Estados Unidos se utilizan aproximadamente 3×10^{10} kg (30 millones de toneladas) de O_2 por año. El oxígeno puede transportarse y almacenarse como líquido o en recipientes de acero como gas comprimido. Sin embargo, alrededor de 70% del O_2 producido se genera donde se necesita.

El oxígeno es por mucho el agente oxidante más utilizado. Más de la mitad del O_2 producido se utiliza en la industria del acero, principalmente para eliminar las impurezas del acero. También se utiliza para blanquear pulpa y papel (la oxidación de compuestos coloridos con frecuencia genera productos incoloros). En medicina, el oxígeno ayuda a superar las dificultades respiratorias. También se utiliza junto con el acetileno (C_2H_2) en soldadura de oxiacetileno (Figura 22.16 ▶). La reacción entre el C_2H_2 y el O_2 es altamente exotérmica y produce temperaturas superiores a los 3000 °C:

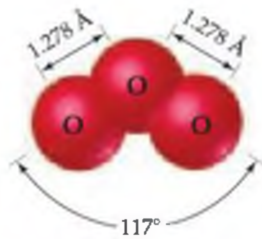
$$2\,C_2H_2(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -2510 \text{ kJ} \qquad [22.23]$$

Ozono

El ozono es un gas tóxico de color azul pálido con un marcado olor irritante. La mayoría de las personas pueden detectar alrededor de 0.01 ppm en el aire. La exposición a concentraciones de 0.1 a 1 ppm produce dolor de cabeza, ardor en los ojos e irritación de las vías respiratorias.

La estructura de la molécula de O_3 aparece en la figura 22.17 ▶. La molécula tiene un enlace π deslocalizado sobre los tres átomos de oxígeno. ∞ (Sección 8.6) La molécula se disocia con facilidad para formar átomos de oxígeno reactivos:

$$O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g) \qquad \Delta H° = 105 \text{ kJ} \qquad [22.24]$$



▲ **Figura 22.17 Estructura de la molécula de ozono.**

El ozono es un agente oxidante más fuerte que el dioxígeno. El ozono forma óxidos con muchos elementos bajo condiciones donde el O_2 no reaccionaría; de hecho, oxida todos los metales comunes, excepto el oro y platino.

El ozono puede prepararse al pasar electricidad a través de O_2 seco en un aparato de paso de flujo. La descarga eléctrica ocasiona la ruptura del enlace de O_2 y da como resultado reacciones como las descritas en la sección 18.3.

$$3\,O_2(g) \xrightarrow{\text{electricidad}} 2\,O_3(g) \qquad \Delta H° = 285 \text{ kJ} \qquad [22.25]$$

El ozono no puede almacenarse durante mucho tiempo, excepto a temperatura baja, ya que se descompone rápidamente en O_2. La descomposición es catalizada por ciertos materiales, como Ag, Pt y Pd, y muchos óxidos de metales de transición.

EJERCICIO RESUELTO 22.6 | **Cálculo de una constante de equilibrio**

A partir del ΔG_f° del ozono que aparece en el apéndice C, calcule la constante de equilibrio, K, para la ecuación 22.25 a 298.0 K, suponiendo que no hay entrada eléctrica.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide calcular la constante de equilibrio para la formación de O_3 a partir de O_2 (Ecuación 22.25), dados la temperatura y el ΔG_f°.

Estrategia: La relación entre el cambio de energía libre estándar, ΔG_f°, para una reacción y la constante de equilibrio de la reacción se presentó en la sección 19.7, ecuación 19.17.

Resolución: Del apéndice C tenemos $\Delta G_f^\circ(O_3) = 163.4 \text{ kJ/mol}$

Entonces, para la ecuación 22.25, $\Delta G^\circ = (2 \text{ mol } O_3)(163.4 \text{ kJ/mol } O_3) = 326.8 \text{ kJ}$

A partir de la ecuación 19.17 tenemos $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

Así,

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{-326.8 \times 10^3 \text{ J}}{(8.314 \text{ J/K-mol})(298.0 \text{ K})} = -131.9$$

$$K = e^{-131.9} = 5 \times 10^{-58}$$

Comentario: A pesar de la constante de equilibrio desfavorable, el ozono puede obtenerse a partir del O_2, como explicamos en el texto anterior. La energía libre de formación desfavorable es superada por la energía de la descarga eléctrica, y el O_3 se elimina antes de que ocurra la reacción inversa, por lo que resulta una mezcla que no está en equilibrio.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Utilizando los datos del apéndice C, calcule el ΔG° y la constante de equilibrio (K) para la ecuación 22.24 a 298.0 K.
Respuesta: $\Delta G^\circ = 66.7$ kJ, $K = 2 \times 10^{-12}$.

En ocasiones el ozono se utiliza para tratar el agua de uso doméstico en lugar de cloro. Al igual que el Cl_2, mata las bacterias y oxida los compuestos orgánicos. Sin embargo, el uso más importante del ozono está en la preparación de medicamentos, lubricantes sintéticos y otros compuestos orgánicos comercialmente útiles, en donde el O_3 se utiliza para romper enlaces dobles carbono-carbono.

El ozono es un componente importante de la atmósfera superior, en donde filtra la radiación ultravioleta. De esta forma el ozono protege a la Tierra de los efectos de estos rayos de alta energía. Por esta razón, el adelgazamiento de la capa estratosférica de ozono es una preocupación científica importante. ∞ (Sección 18.3) Sin embargo, en la atmósfera inferior el ozono es considerado un contaminante del aire; es el principal componente del esmog. ∞ (Sección 18.4) Debido a su poder oxidante, el ozono daña a los sistemas vivos y materiales estructurales, especialmente al caucho.

Óxidos

La electronegatividad del oxígeno sólo es menor que la del flúor. Como resultado, el oxígeno presenta estados de oxidación negativos en todos los compuestos, excepto con los del flúor, OF_2 y O_2F_2. El estado de oxidación -2 es por mucho el más común. Los compuestos en este estado de oxidación se conocen como *óxidos*.

Los no metales forman óxidos covalentes. La mayoría de estos óxidos son moléculas sencillas con puntos de fusión y ebullición bajos. Sin embargo, el SiO_2 y el B_2O_3 tienen estructuras poliméricas. ∞ (Secciones 22.10 y 22.11) La mayoría de los óxidos no metálicos se combinan con agua para producir oxiácidos. Por ejemplo, el dióxido de azufre (SO_2) se disuelve en agua para formar ácido sulfuroso (H_2SO_3):

$$SO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_3(ac) \qquad [22.26]$$

Esta reacción y la del SO_3 con H_2O para formar H_2SO_4 son las principales responsables de la lluvia ácida. ∞ (Sección 18.4) La reacción análoga de CO_2 con H_2O para formar ácido carbónico (H_2CO_3) ocasiona la acidez del agua carbonatada.

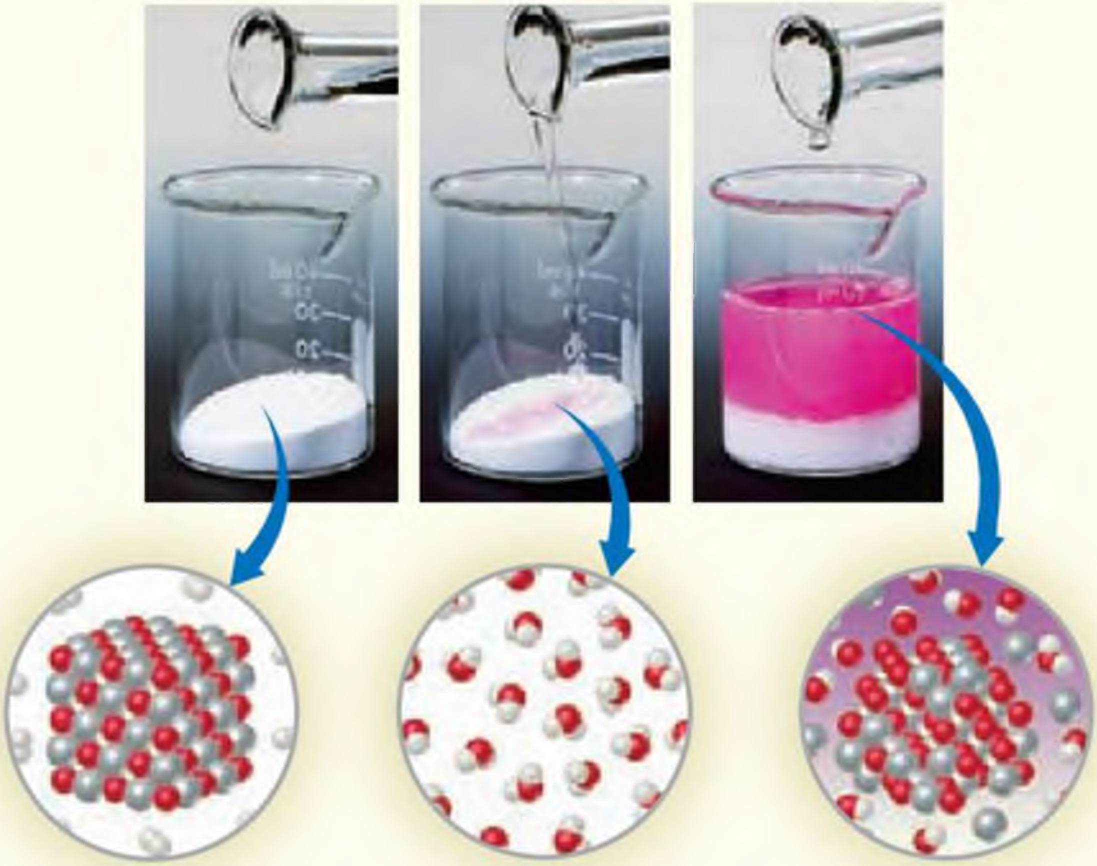
Los óxidos que reaccionan con agua para formar ácidos se conocen como **anhídridos ácidos** (anhídrido significa "sin agua") u **óxidos ácidos**. Algunos óxidos no metálicos, en especial aquellos con el no metal en un estado de oxidación bajo, como el N_2O, NO y CO, no reaccionan con agua y no son anhídridos ácidos.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué ácido se produce por la reacción de I_2O_5 con agua?

ANHÍDRIDOS BÁSICOS (ÓXIDOS BÁSICOS)

La mayoría de los óxidos metálicos son compuestos iónicos, los cuales se comportan como bases en agua. Los óxidos iónicos que se disuelven en agua reaccionan para formar hidróxidos. Aquí, el óxido de bario (BaO) reacciona con agua para formar hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$].



▲ **Figura 22.18** **Reacción de un óxido básico con agua.** El color púrpura rojizo de la disolución es ocasionado por la fenolftaleína e indica la presencia de iones OH^- en la disolución.

La mayoría de los óxidos metálicos son compuestos iónicos. Aquellos óxidos iónicos que se disuelven en agua reaccionan para formar hidróxidos y por lo tanto se conocen como **anhídridos básicos** u **óxidos básicos**. Por ejemplo, el óxido de bario (BaO) reacciona con agua para formar hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$], como muestra la figura 22.18▲. Este tipo de reacciones se deben a la basicidad alta del ion O^{2-} y a su hidrólisis en agua casi completa:

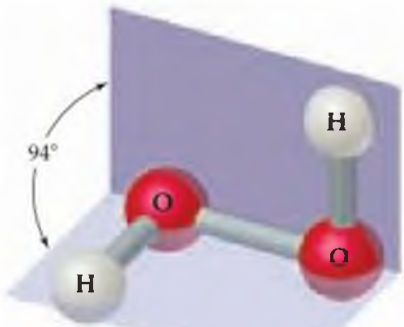
$$O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,OH^-(ac) \quad [22.27]$$

Incluso aquellos óxidos iónicos que son insolubles en agua tienden a disolverse en ácidos fuertes. Por ejemplo, el óxido de hierro(III) se disuelve en ácidos:

$$Fe_2O_3(s) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(ac) + 3\,H_2O(l) \quad [22.28]$$

Esta reacción se utiliza para eliminar la oxidación ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) del hierro o acero antes de que se le aplique un recubrimiento protector de zinc o estaño.

▲ **Figura 22.19 Aparato de respiración autosuficiente.** La fuente de oxígeno de este aparato, utilizado por los bomberos y rescatistas, es la reacción entre el superóxido de potasio (KO_2) y el agua del aliento.



▲ **Figura 22.20 Estructura molecular del peróxido de hidrógeno.** Observe que los átomos de H_2O_2 no se encuentran en un solo plano.

TABLA 22.4 ■ Carácter ácido-básico de los óxidos de cromo

Óxido	Estado de oxidación del Cr	Naturaleza del óxido
CrO	+2	Básico
Cr_2O_3	+3	Anfótero
CrO_3	+6	Ácido

Se dice que los óxidos que presentan caracteres tanto ácido como básico son *anfóteros*. ∞ (Sección 17.5) Si un metal forma más de un óxido, el carácter básico del óxido disminuye conforme aumenta el estado de oxidación del metal, como ilustra la tabla 22.4 ▲.

Peróxidos y superóxidos

Los compuestos que contienen enlaces O—O y oxígeno en un estado de oxidación de −1 se conocen como *peróxidos*. El oxígeno tiene un estado de oxidación de $-\frac{1}{2}$ en el O_2^{-}, el cual se conoce como ion *superóxido*. Los metales más activos (K, Rb y Cs) reaccionan con O_2 para formar superóxidos (KO_2, RbO_2 y CsO_2). Sus elementos cercanos activos en la tabla periódica (Na, Ca, Sr y Ba) reaccionan con O_2 y producen peróxidos (Na_2O, CaO_2, SrO_2 y BaO_2). Los metales menos activos y los no metales producen óxidos normales. ∞ (Sección 7.6)

Cuando los superóxidos se disuelven en agua, se produce O_2:

$$4\,KO_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,K^+(ac) + 4\,OH^-(ac) + 3\,O_2(g) \qquad [22.29]$$

Derivado de esta reacción, el superóxido de potasio (KO_2) se utiliza como una fuente de oxígeno en las máscaras que utilizan los rescatistas (Figura 22.19 ◄). La humedad del aliento ocasiona que el compuesto se descomponga para formar O_2 y KOH. El KOH formado elimina el CO_2 del aliento exhalado:

$$2\,OH^-(ac) + CO_2(g) \longrightarrow H_2O(l) + CO_3^{2-}(ac) \qquad [22.30]$$

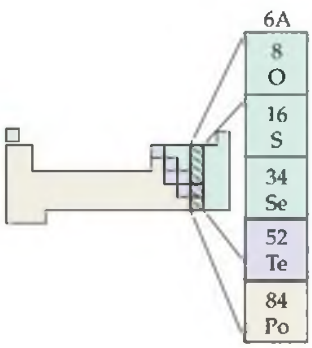
El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es el peróxido más común y más importante a nivel comercial. La estructura del H_2O_2 aparece en la figura 22.20 ◄. El peróxido de hidrógeno puro es un líquido pegajoso, transparente y que tiene un punto de fusión de −0.4 °C. El peróxido de hidrógeno concentrado es una sustancia peligrosamente reactiva, debido a que su descomposición para formar agua y oxígeno gaseoso es muy exotérmica.

$$2\,H_2O_2(l) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -196.1\text{ kJ} \qquad [22.31]$$

Ésta es una **reacción de desproporción**, una en la que un elemento se oxida y se reduce simultáneamente. El número de oxidación del oxígeno va de −1 a −2 y 0.

El peróxido de hidrógeno se comercializa como un reactivo químico en disoluciones acuosas de hasta 30% en masa. Una disolución que contiene aproximadamente el 3% de H_2O_2 en masa se vende en farmacias y se utiliza como antiséptico suave. Las disoluciones un poco más concentradas se emplean para blanquear telas.

El ion peróxido también es un producto secundario del metabolismo que resulta de la reducción de oxígeno molecular (O_2). El cuerpo elimina esta especie reactiva con enzimas como la peroxidasa y la catalasa.



22.6 LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 6A: S, Se, Te Y Po

Además del oxígeno, los demás elementos del grupo 6A son azufre, selenio, telurio y polonio. En esta sección estudiaremos las propiedades del grupo en conjunto y luego analizaremos la química del azufre, el selenio y el telurio. No diremos mucho acerca del polonio, el cual no tiene isótopos estables y se encuentra sólo en cantidades minúsculas en minerales que contienen radio.

TABLA 22.5 ■ Algunas propiedades de los elementos del grupo 6A

Propiedad	O	S	Se	Te
Radio atómico (Å)	0.73	1.04	1.17	1.43
Radio iónico, X^{2-} (Å)	1.40	1.84	1.98	2.21
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1314	1000	941	869
Afinidad electrónica (kJ/mol)	−141	−200	−195	−190
Electronegatividad	3.5	2.5	2.4	2.1
Entalpía de enlace sencillo, X—X (kJ/mol)	146*	266	172	126
Potencial de reducción a H_2X en disolución ácida (V)	1.23	0.14	−0.40	−0.72

*Basada en la energía de enlace O—O del H_2O_2.

Características generales de los elementos del grupo 6A

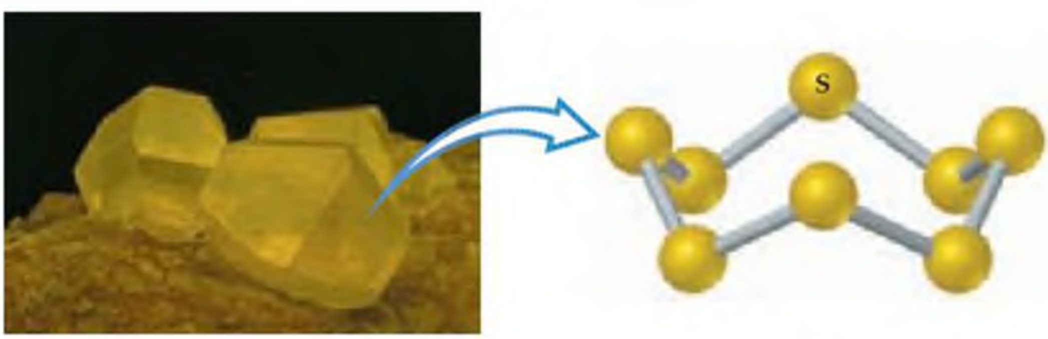
Los elementos del grupo 6A poseen la configuración electrónica externa general ns^2np^4, donde n tiene valores que van de 2 a 6. Por lo tanto, estos elementos pueden alcanzar la configuración electrónica de un gas noble mediante la adición de dos electrones, lo cual da como resultado un estado de oxidación de −2. Sin embargo, con excepción del oxígeno, los elementos del grupo 6A también se encuentran comúnmente en estados de oxidación positivos de hasta 6+, y pueden tener capas de valencia expandidas. Entonces, existen compuestos tales como SF_6, SeF_6 y TeF_6, en los cuales el átomo central está en el estado de oxidación +6 con más de un octeto de electrones de valencia.

La tabla 22.5 ▲ resume algunas de las propiedades más importantes de los átomos de los elementos del grupo 6A. En casi todas las propiedades mencionadas en la tabla 22.5, vemos una variación regular como una función del aumento del número atómico. Por ejemplo, los radios atómico y iónico aumentan y las energías de ionización disminuyen, como se esperaba, conforme descendemos en el grupo o familia.

Presencia en la naturaleza y preparación de S, Se y Te

Los grandes depósitos subterráneos son las fuentes principales de azufre elemental. El azufre también está muy presente en forma de sulfuros y sulfatos. Su presencia como componente menor del carbón y el petróleo representa un problema importante. La combustión de estos combustibles "sucios" genera gran contaminación por óxidos de azufre. ∞∞ (Sección 18.4) Se han hecho muchos esfuerzos para eliminar este azufre, y estos esfuerzos han aumentado la disponibilidad del azufre. La venta de este azufre ayuda a compensar parcialmente los costos de los procesos y el equipo para la desulfuración.

El selenio y el telurio están presentes en los minerales raros como Cu_2Se, PbSe, Cu_2Te y PbTe. También se presentan en menores cantidades en menas de sulfuros de cobre, hierro, níquel y plomo.



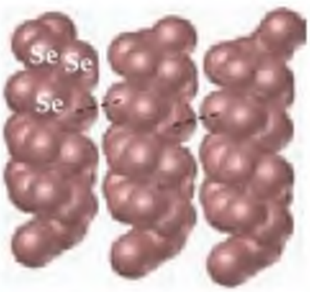
(a) (b)

▼ **Figura 22.21 Azufre elemental.** Forma común cristalina amarilla del azufre rómbico, S_8, la cual consiste en anillos plegados de ocho miembros de átomos de S.

Propiedades y usos del azufre, selenio y telurio

Como generalmente lo encontramos, el azufre es amarillo, insípido y casi inodoro. Es insoluble en agua y existe en diversas formas alotrópicas. La forma termodinámicamente estable a temperatura ambiente es el azufre rómbico que consiste en anillos plegados S_8, como muestra la figura 22.21 ▲. Cuando se calienta por arriba de su punto de fusión (113 °C), el azufre experimenta una variedad de cambios. El azufre fundido primero contiene moléculas S_8 y es un fluido

▲ **Figura 22.22 Calentamiento del azufre.** Cuando el azufre se calienta por arriba de su punto de fusión (113 °C) se vuelve oscuro y viscoso. Aquí el líquido aparece cayendo en agua fría, donde se solidifica de nuevo.



▲ **Figura 22.23 Parte de la estructura del selenio cristalino.** Las líneas punteadas representan las interacciones de enlace débiles entre los átomos de cadenas adyacentes. El telurio tiene la misma estructura.

▲ **Figura 22.24 Pirita de hierro (FeS_2).** Esta sustancia también se conoce como el oro de los tontos, ya que su color ha hecho creer a muchos que se trataba de oro. Éste es mucho más denso y blando que la pirita de hierro.

debido a que los anillos se deslizan con facilidad unos sobre otros. Al calentar más este líquido de color paja, ocasiona que se rompan los anillos; los fragmentos después se unen para formar moléculas muy largas que pueden llegar a enredarse. Como consecuencia el azufre se vuelve muy viscoso. Este cambio se nota por el cambio de color a café rojizo oscuro (Figura 22.22 ◄). Si se sigue calentando las cadenas se rompen y la viscosidad disminuye de nuevo.

En Estados Unidos casi los 1×10^{10} kg (10 millones de toneladas) de azufre producido al año se utilizan para producir ácido sulfúrico. El azufre también se utiliza para vulcanizar el caucho, un proceso que lo hace más resistente introduciendo enlaces cruzados entre las cadenas de polímeros. ∞ (Sección 12.6)

Los alótropos más estables del selenio y el telurio son sustancias cristalinas que contienen cadenas helicoidales de átomos, como ilustra la figura 22.23 ◄. Cada átomo de la cadena se encuentra cerca de los átomos de cadenas adyacentes y parece como si compartieran pares de electrones entre éstos.

La conductividad eléctrica del selenio es muy baja en la oscuridad, pero aumenta en gran medida cuando se expone a la luz. Esta propiedad del elemento se utiliza en celdas fotoeléctricas y fotómetros. Las fotocopiadoras también dependen de la fotoconductividad del selenio. Una máquina fotocopiadora contiene una banda o tambor recubierto con una película de selenio. Este tambor se carga electrostáticamente y después se expone a la luz que refleja la imagen que se fotocopia. La carga eléctrica se extrae del selenio en las partes que se han vuelto conductoras por la exposición a la luz. Un polvo negro (el tóner) se adhiere sólo a las áreas que permanecen con carga. La fotocopia se realiza cuando el tóner se transfiere a una hoja de papel común, la cual se calienta para fusionar el tóner al papel.

Sulfuros

El azufre forma compuestos mediante la combinación directa con muchos elementos. Cuando el elemento es menos electronegativo que el azufre, se forman *sulfuros*, los cuales contienen S^{2-}. Por ejemplo, el sulfuro de hierro(II), FeS, se forma mediante la combinación directa de hierro y azufre. Muchos elementos metálicos se encuentran en forma de menas de sulfuros, como el PbS (galena) y HgS (cinabrio). Una serie de menas relacionadas que contienen el ion disulfuro, S_2^{2-} (análogo al ion peróxido), se conocen como *piritas*. La pirita de hierro, FeS_2, se presenta en forma de cristales cúbicos de color amarillo dorado (Figura 22.24 ◄). Debido a que en ocasiones los mineros lo han confundido con el oro, a la pirita de hierro con frecuencia se le llama el oro de los tontos.

Uno de los sulfuros más importantes es el sulfuro de hidrógeno (H_2S). Esta sustancia no se produce normalmente por la unión directa de los elementos, ya que es inestable a temperaturas elevadas y se descompone en los elementos. Por lo general se prepara mediante la acción de ácido diluido sobre sulfuro de hierro(II).

$$FeS(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow H_2S(ac) + Fe^{2+}(ac) \qquad [22.32]$$

Una de las propiedades del sulfuro de hidrógeno que se reconoce con más facilidad es su olor; el H_2S es en gran medida el responsable del olor desagradable de los huevos podridos. En realidad, el sulfuro de hidrógeno es muy tóxico. Por fortuna, nuestra nariz es capaz de detectar el H_2S en concentraciones extremadamente bajas que no son tóxicas. Una molécula orgánica que contiene azufre, como la del sulfuro de dimetilo, $(CH_3)_2S$, la cual tiene un olor similar y puede detectarse mediante el olfato en un nivel de una parte por trillón, se añade al gas natural como una medida de seguridad para darle un olor perceptible.

Óxidos, oxiácidos y oxianiones de azufre

El dióxido de azufre se forma cuando el azufre se quema en aire; tiene un olor asfixiante y es tóxico. El gas es particularmente tóxico para organismos inferiores, como los hongos, por lo que se utiliza para esterilizar frutas secas y vino. A 1 atm de presión y temperatura ambiente, el SO_2 se disuelve en agua para producir una disolución con una concentración aproximada de 1.6 *M*. La disolución de SO_2 es ácida y la describimos como ácido sulfuroso (H_2SO_3).

Las sales de SO_3^{2-} (sulfitos) y HSO_3^- (sulfitos ácidos, hidrogenosulfitos o bisulfitos) son muy conocidas. Pequeñas cantidades de Na_2SO_3 o $NaHSO_3$ se utilizan como aditivos de alimentos para prevenir su descomposición por la acción de

las bacterias. Debido a que algunas personas son muy alérgicas a los sulfitos, todos los productos alimenticios que los contienen ahora deben llevar una etiqueta de advertencia que revele su presencia.

Aunque la combustión del azufre en aire produce principalmente SO_2, también se forman pequeñas cantidades de SO_3. La reacción produce sobre todo SO_2 debido a que la barrera de la energía de activación para una oxidación mayor a SO_3 es demasiado elevada, a menos que la reacción sea catalizada. El trióxido de azufre tiene gran importancia comercial ya que es el anhídrido del ácido sulfúrico. Durante la producción de ácido sulfúrico, primero se obtiene SO_2 al quemar azufre. Después el SO_2 se oxida a SO_3 mediante un catalizador como el V_2O_5 o platino. El SO_3 se disuelve en H_2SO_4 debido a que no se disuelve con rapidez en agua, y después el $H_2S_2O_7$ que se forma en esta reacción, llamado ácido pirosulfúrico, se agrega al agua para formar H_2SO_4:

$$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l) \quad [22.33]$$

$$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H_2SO_4(l) \quad [22.34]$$

PIÉNSELO UN POCO

¿La ecuación 22.34 es un ejemplo de una reacción de oxidación-reducción?

El ácido sulfúrico comercial es 98% de H_2SO_4. Es un líquido aceitoso, denso e incoloro que hierve a 340 °C. Este ácido tiene muchas propiedades útiles: es un ácido fuerte, un buen agente deshidratante y un agente oxidante moderadamente bueno. La figura 22.25 ▼ muestra su capacidad deshidratante.

Cada año, la producción de ácido sulfúrico es más grande que la de cualquier otro producto químico en Estados Unidos. En este país se producen anualmente alrededor de 4×10^{10} kg (40 millones de toneladas). El ácido sulfúrico se utiliza de alguna forma en casi todos los procesos de manufactura. Como consecuencia, su consumo se considera una medida de la actividad industrial.

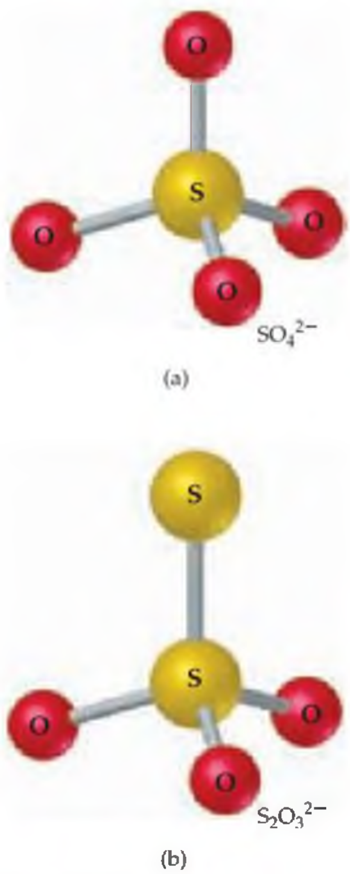
El ácido sulfúrico es un ácido fuerte, pero sólo el primer hidrógeno se ioniza por completo en disolución acuosa:

$$H_2SO_4(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HSO_4^-(ac) \quad [22.35]$$

$$HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad K_a = 1.1 \times 10^{-2} \quad [22.36]$$

(a) (b) (c)

▲ **Figura 22.25 Una reacción de deshidratación.** La sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) es un carbohidrato que contiene dos átomos de H por cada átomo de O. (a) El vaso de precipitados contiene sacarosa sólida (azúcar de mesa) en un principio blanca. Al agregar ácido sulfúrico concentrado, el cual es un agente deshidratante excelente, se elimina el H_2O de la sacarosa. (b y C) El producto de la deshidratación es carbono, la masa negra que queda al final de la reacción.



▲ **Figura 22.26 Estructuras de iones sulfato.** (a) El ion sulfato (SO_4^{2-}) y (b) el ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).

Por consiguiente, el ácido sulfúrico forma dos series de compuestos: los sulfatos y los bisulfatos (o sulfatos ácidos o hidrogenosulfatos). Las sales de bisulfatos son componentes comunes de los "ácidos secos" que se utilizan para ajustar el pH de las albercas y *jacuzzis*; también son componentes de muchos limpiadores de retretes.

El ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) está relacionado con el ion sulfato y se forma hirviendo una disolución alcalina de SO_3^{2-} con azufre elemental.

$$8\,SO_3^{2-}(ac) + S_8(s) \longrightarrow 8\,S_2O_3^{2-}(ac) \qquad [22.37]$$

El término *tio* indica la sustitución de oxígeno por azufre. Las estructuras de los iones sulfato y tiosulfato se comparan en la figura 22.26 ◄.

22.7 EL NITRÓGENO

El nitrógeno fue descubierto en 1772 por el botánico escocés Daniel Rutherford. Descubrió que cuando un ratón era encerrado en un recipiente sellado, el animal consumía rápidamente el componente del aire (oxígeno) que es vital para sobrevivir y moría. Cuando el "aire fijo" (CO_2) era eliminado del recipiente, quedaba un "aire nocivo" que no podía mantener la combustión o la vida. Ahora conocemos a ese gas como nitrógeno.

El nitrógeno constituye el 78% en volumen de la atmósfera terrestre y se presenta como moléculas de N_2. Aunque el nitrógeno es un elemento clave para los organismos vivos, los compuestos de nitrógeno no abundan en la corteza terrestre. Los principales depósitos naturales de compuestos de nitrógeno son los de KNO_3 (salitre) en India y los de $NaNO_3$ (salitre chileno) en Chile y otras regiones desérticas de Sudamérica.

Propiedades del nitrógeno

El nitrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido compuesto por moléculas de N_2. Su punto de fusión es −210 °C y su punto de ebullición normal es −196 °C.

La molécula de N_2 es muy poco reactiva debido al fuerte enlace triple entre los átomos de nitrógeno (la entalpía del enlace $N\equiv N$ es 941 kJ/mol, casi el doble de la del enlace en el O_2; vea la tabla 8.4). Cuando las sustancias arden en el aire, por lo regular reaccionan con O_2 pero no con N_2. Sin embargo, cuando el magnesio arde en el aire también reacciona con N_2 para formar nitruro de magnesio (Mg_3N_2). Una reacción similar ocurre con el litio para formar Li_3N.

$$3\,Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s) \qquad [22.38]$$

El ion nitruro es una base fuerte de Brønsted-Lowry. Éste reacciona con agua para formar amoniaco (NH_3), como en la siguiente reacción:

$$Mg_3N_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NH_3(ac) + 3\,Mg(OH)_2(s) \qquad [22.39]$$

La configuración electrónica del átomo de nitrógeno es $[He]2s^22p^3$. El elemento muestra todos los estados de oxidación formales, desde +5 hasta −3, como muestra la tabla 22.6 ◄. Los estados de oxidación +5, 0 y −3 son los más comunes y en general los más estables. Debido a que el nitrógeno es más electronegativo que todos los elementos, excepto el flúor, oxígeno y cloro, presenta estados de oxidación positivos sólo en combinación con estos tres elementos.

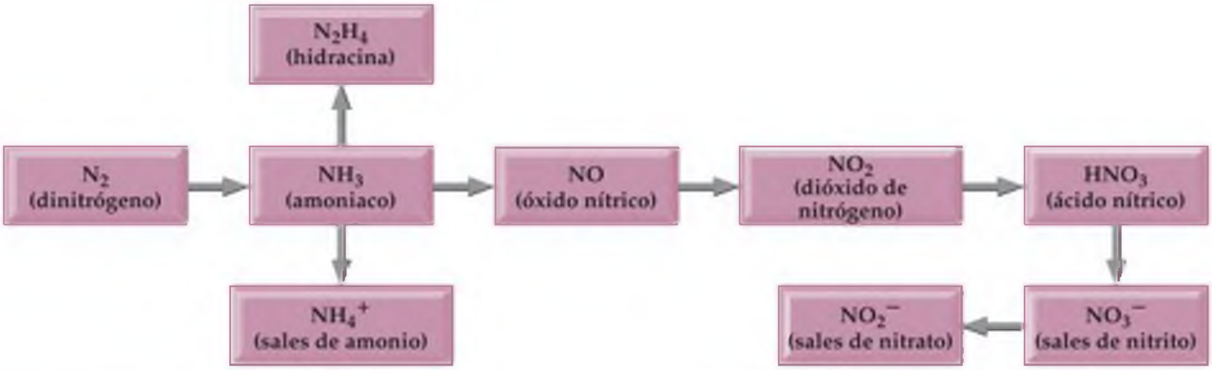
TABLA 22.6 ■ Estados de oxidación del nitrógeno

Estado de oxidación	Ejemplos
+5	N_2O_5, HNO_3, NO_3^-
+4	NO_2, N_2O_4
+3	HNO_2, NO_2^-, NF_3
+2	NO +5
+1	N_2O, $H_2N_2O_2$, $N_2O_2^{2-}$, HNF_2
0	N_2
−1	NH_2OH, NH_2F
−2	N_2H_4
−3	NH_3, NH_4^+, NH_2^-

Preparación y usos del nitrógeno

El nitrógeno elemental se obtiene en cantidades comerciales por destilación fraccionada del aire líquido. En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de 4×10^{10} kg (40 millones de toneladas) de N_2.

Debido a su poca reactividad, se utilizan grandes cantidades de N_2 como una atmósfera gaseosa inerte para eliminar el O_2 durante el procesamiento y empaquetamiento de alimentos, la producción de sustancias químicas, la fabricación de metales y la elaboración de dispositivos electrónicos. El N_2 líquido se emplea como refrigerante para congelar alimentos con rapidez.



▲ **Figura 22.27 Conversiones del nitrógeno.** Secuencia de la conversión de N_2 en compuestos de nitrógeno comunes.

El principal uso del N_2 es en la fabricación de fertilizantes que contienen nitrógeno, los cuales proporcionan una fuente de nitrógeno *fijado*. Anteriormente explicamos la fijación de nitrógeno en el recuadro "La química y la vida" de la sección 14.7, y en el recuadro "La química en acción" de la sección 15.2. Nuestro punto de partida para la fijación de nitrógeno es la fabricación de amoniaco a través del proceso Haber. (Sección 15.2) Después el amoniaco puede convertirse en una variedad de especies simples y útiles que contienen nitrógeno, como muestra la figura 22.27 ▲. Más adelante en esta sección explicaremos con más detalle muchas de las reacciones que aparecen en esta cadena de conversión.

Compuestos hidrogenados del nitrógeno

El *amoniaco* es uno de los compuestos más importantes del nitrógeno. Es un gas tóxico incoloro que tiene un olor irritante característico. Como hemos visto en análisis anteriores, la molécula de NH_3 es básica ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$). (Sección 16.7)

En el laboratorio puede prepararse el NH_3 por la acción del NaOH sobre una sal de amonio. El ion NH_4^+, que es el ácido conjugado del NH_3, transfiere un protón al OH^-. El NH_3 resultante es volátil y es expulsado de la disolución mediante un calentamiento moderado.

$$NH_4Cl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NH_3(g) + H_2O(l) + NaCl(ac) \qquad [22.40]$$

La producción comercial de NH_3 se lleva a cabo mediante el proceso Haber.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad [22.41]$$

En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de 1×10^{10} kg (10 millones de toneladas) de amoniaco. Cerca del 75% se utiliza como fertilizante.

La *hidracina* (N_2H_4) es otro hidruro de nitrógeno importante. Como muestra la figura 22.28 ▶, la molécula de hidracina contiene un enlace sencillo N—N. La hidracina es muy tóxica. Puede prepararse por la reacción del amoniaco con el ion hipoclorito (OCl^-) en disolución acuosa.

$$2\,NH_3(ac) + OCl^-(ac) \longrightarrow N_2H_4(ac) + Cl^-(ac) + H_2O(l) \qquad [22.42]$$

La reacción es compleja e involucra varios intermediarios, incluyendo la cloramina (NH_2Cl). Se desprenden burbuja de NH_2Cl tóxica de la disolución cuando se mezclan amoniaco de uso doméstico con blanqueador de cloro (el cual contiene OCl^-). Esta reacción es la razón de la tan citada advertencia de no mezclar blanqueador con amoniaco doméstico.

La hidracina pura es un agente reductor fuerte y versátil. El uso más importante de la hidracina y de compuestos relacionados con ella, como la metilhidracina (Figura 22.28), es como combustible de cohetes.

▲ **Figura 22.28 Estructuras de la hidracina (N_2H_4) y de la metilhidracina (CH_3NHNH_2).**

EJERCICIO RESUELTO 22.7 | **Cómo escribir una ecuación balanceada**

La hidroxilamina (NH_2OH) reduce el cobre(II) al metal libre en disoluciones ácidas. Escriba una ecuación balanceada para la reacción, suponiendo que el N_2 es el producto de la oxidación.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide escribir una ecuación balanceada de oxidación-reducción en la que la NH_2OH se convierte en N_2 y el Cu^{2+} se convierte en Cu.

Estrategia: Debido a que ésta es una reacción redox, podemos balancear la ecuación por el método de las medias-reacciones que explicamos en la sección 20.2. Entonces, comenzamos con dos medias-reacciones, una que involucra a la NH_2OH y al N_2, y otra que involucra al Cu^{2+} y al Cu.

Resolución: Las medias-reacciones incompletas y no balanceadas son

$$Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Cu(s)$$

$$NH_2OH(ac) \longrightarrow N_2(g)$$

Si balanceamos estas ecuaciones según lo descrito en la sección 20.2, tenemos

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$

$$2\,NH_2OH(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^-$$

Al sumar estas medias reacciones obtenemos la ecuación balanceada:

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,NH_2OH(ac) \longrightarrow Cu(s) + N_2(g) + 2\,H_2O(l) + 2\,H^+(ac)$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) En las plantas eléctricas se utiliza la hidracina para prevenir la corrosión de las partes metálicas de los calentadores de vapor por la acción del O_2 disuelto en el agua. La hidracina reacciona con el O_2 en agua para dar N_2 y H_2O. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. **(b)** La metilhidracina, $N_2H_3CH_3(l)$, se utiliza con el oxidante tetróxido de dinitrógeno, $N_2O_4(l)$, para impulsar los cohetes de dirección del transbordador espacial en órbita. La reacción de estas dos sustancias produce N_2, CO_2 y H_2O. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.

Respuestas: **(a)** $N_2H_4(ac) + O_2(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l)$; **(b)** $5\,N_2O_4(l) + 4\,N_2H_3CH_3(l) \longrightarrow 9\,N_2(g) + 4\,CO_2(g) + 12\,H_2O(g)$.

Óxidos y oxiácidos de nitrógeno

El nitrógeno forma tres óxidos comunes: N_2O (óxido nitroso), NO (óxido nítrico) y NO_2 (dióxido de nitrógeno). También forma dos óxidos inestables que no explicaremos, el N_2O_3 (trióxido de dinitrógeno) y el N_2O_5 (pentóxido de dinitrógeno).

El *óxido nitroso* (N_2O) también se conoce como gas hilarante, ya que una persona se marea ligeramente cuando inhala tan sólo una pequeña cantidad de éste. Este gas incoloro fue la primera sustancia que se utilizó como anestésico general. Se utiliza como propelente de gas comprimido en diversos aerosoles y cremas, por ejemplo en la crema batida. Este compuesto se prepara en el laboratorio calentando cuidadosamente nitrato de amonio hasta casi 200 °C.

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{\Delta} N_2O(g) + 2\,H_2O(g) \qquad [22.43]$$

El *óxido nítrico* (NO) también es un gas incoloro, pero a diferencia del N_2O, es poco tóxico. En el laboratorio se prepara mediante la reducción de ácido nítrico diluido, utilizando cobre o hierro como agente reductor, como muestra la figura 22.29 ▼.

$$3\,Cu(s) + 2\,NO_3^-(ac) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow 3\,Cu^{2+}(ac) + 2\,NO(g) + 4\,H_2O(l) \qquad [22.44]$$

(a) (b) (c)

▶ **Figura 22.29 Formación de óxido nítrico.** (a) El óxido nítrico (NO) se prepara mediante la reacción de cobre con ácido nítrico 6 *M*. En esta fotografía se invierte un frasco que contiene HNO_3 6 *M* sobre algunas piezas de cobre. El NO incoloro, el cual sólo es un poco soluble en agua, se recolecta en el frasco. El color azul de la disolución se debe a la presencia de iones Cu^{2+}. (b) El NO gaseoso incoloro se recolecta en el frasco, como muestra el inciso (a). (c) Cuando se quita el tapón del frasco con el NO, éste reacciona con el oxígeno del aire para formar el NO_2 café amarillento.

El óxido nítrico también se produce por la reacción directa del N_2 y el O_2 a altas temperaturas. Esta reacción es una fuente importante de óxidos de nitrógeno contaminantes del aire. ∞∞ (Sección 18.4) La combinación directa de N_2 y O_2 no se utiliza para la producción comercial de NO, debido a que el rendimiento es bajo; la constante de equilibrio K_p a 2400 K es de sólo 0.05. ∞∞ (Sección 15.7, "La química en acción: control de las emisiones de óxido nítrico")

La ruta comercial hacia el NO (y por lo tanto hacia otros compuestos de nitrógeno que contienen oxígeno) es a través de la oxidación catalítica del NH_3.

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[850\,°C]{\text{Catalizador de Pt}} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) \qquad [22.45]$$

La conversión catalítica del NH_3 a NO es la primera etapa de un proceso de tres etapas, conocido como **proceso Ostwald**, mediante el cual el NH_3 se convierte de forma comercial en ácido nítrico (HNO_3). El óxido nítrico reacciona fácilmente con O_2 y forma NO_2 cuando se expone al aire (Figura 22.29).

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad [22.46]$$

Cuando se disuelve en agua, el NO_2 forma ácido nítrico.

$$3\,NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac) + NO(g) \qquad [22.47]$$

El nitrógeno se oxida y se reduce en esta reacción, por lo que se desproporciona. El producto de la reducción, NO, se vuelve a convertir en NO_2 cuando se expone al aire y después se disuelve en agua para preparar más HNO_3.

Hace poco se descubrió que el NO es un neurotransmisor importante del cuerpo humano. Ocasiona que los músculos que cubren los vasos sanguíneos se relajen, lo que permite un mayor flujo de sangre (vea el recuadro de "La química y la vida" en la página 956).

El *dióxido de nitrógeno* (NO_2) es un gas café amarillento (Figura 22.29). Al igual que el NO, es un componente importante del esmog. ∞∞ (Sección 18.4) Es tóxico y tiene un olor asfixiante. Como explicamos en la introducción del capítulo 15, el NO_2 y el N_2O_4 existen en equilibrio (Figuras 15.1 y 15.2):

$$2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad \Delta H° = -58\text{ kJ} \qquad [22.48]$$

Los dos oxiácidos comunes del nitrógeno son el ácido nítrico (HNO_3) y el ácido nitroso (HNO_2) (Figura 22.30 ▸). El *ácido nítrico* es un ácido fuerte. También es un agente oxidante poderoso, como indica el siguiente potencial de reducción estándar:

$$NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = +0.96\text{ V} \qquad [22.49]$$

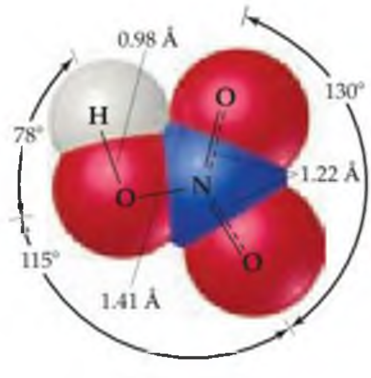
El ácido nítrico concentrado atacará y oxidará a la mayoría de los metales, excepto Au, Pt, Rh e Ir.

En Estados Unidos se producen anualmente alrededor de 7×10^9 kg (8 millones de toneladas) de ácido nítrico. Se utiliza sobre todo en la preparación de NH_4NO_3 para fertilizantes, lo que representa cerca del 80% de la producción. El HNO_3 también se utiliza en la manufactura de plásticos, fármacos y explosivos. Entre los explosivos fabricados a partir de ácido nítrico se encuentran la nitroglicerina, el trinitrotolueno (TNT) y la nitrocelulosa. Cuando la nitroglicerina explota, se lleva a cabo la siguiente reacción:

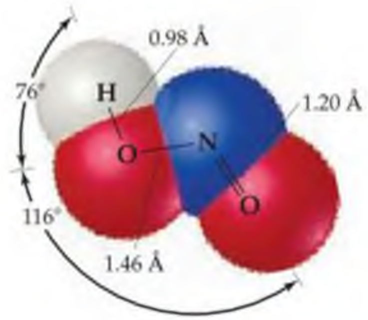
$$4\,C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 6\,N_2(g) + 12\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g) + O_2(g) \qquad [22.50]$$

Todos los productos de esta reacción tienen enlaces muy fuertes. Como resultado, la reacción es muy exotérmica. Además, se forma una gran cantidad de productos gaseosos a partir del líquido. La súbita formación de estos gases junto con su expansión, que resultan del calor generado por la reacción, produce la explosión. ∞∞ (Sección 8.8: "La química en acción: Los explosivos y Alfred Nobel")

El *ácido nitroso* (HNO_2) (Figura 22.30) es mucho menos estable que el HNO_3 y tiende a desproporcionarse en NO y HNO_3. En general se produce por la acción de un ácido fuerte, como el H_2SO_4, sobre una disolución fría de una sal de nitrito, como el $NaNO_2$. El ácido nitroso es un ácido débil ($K_a = 4.5 \times 10^{-4}$).



Ácido nítrico



Ácido nitroso

▲ **Figura 22.30 Estructuras del ácido nítrico y el ácido nitroso.**

La química y la vida LA NITROGLICERINA Y LAS ENFERMEDADES CARDIACAS

Durante la década de 1870 se hizo una observación interesante en las fábricas de dinamita de Alfred Nobel. Los trabajadores que padecían enfermedades cardiacas que ocasionaban dolores en el pecho cuando se ejercitaban, encontraban alivio durante la semana de trabajo. Pronto se hizo evidente que la nitroglicerina, presente en el aire de la fábrica, actuaba como dilatador de los vasos sanguíneos. De este modo este poderoso compuesto químico explosivo se volvió un tratamiento común para la angina de pecho, el dolor en el pecho que acompaña a una insuficiencia cardiaca (Figura 22.31 ▶). Pasaron más de 100 años para que se descubriera que la nitroglicerina se convertía en NO en el músculo vascular liso, el cual es el agente químico que en realidad ocasiona la dilatación de los vasos sanguíneos. En 1998 se otorgó el premio Nobel de medicina y fisiología a Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro y Ferid Murad por sus descubrimientos sobre las formas específicas en las que actúa el NO en el sistema cardiovascular. Fue una novedad que este contaminante del aire sencillo y común pudiera ejercer funciones importantes en el organismo.

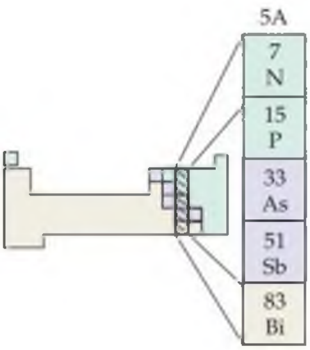
Así como la nitroglicerina es útil en la actualidad para tratar la angina de pecho, tiene la desventaja de que cuando se administra durante periodos prolongados, da como resultado el desarrollo de tolerancia o desensibilización del músculo vascular a vasorelajación posterior por nitroglicerina. La bioactivación de la nitroglicerina está sujeta a una intensa investigación con la esperanza de encontrar un medio para evitar la desensibilización.

▲ **Figura 22.31 Tabletas de nitroglicerina.**

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los números de oxidación de los átomos de nitrógeno en el **(a)** ácido nítrico; **(b)** ácido nitroso?

22.8 LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 5A: P, As, Sb Y Bi



De los demás elementos del grupo 5A (fósforo, arsénico, antimonio y bismuto), el fósforo tiene una función central en varios aspectos de la bioquímica y la química ambiental. En esta sección estudiaremos la química de estos otros elementos del grupo 5A, con énfasis en la química del fósforo.

Características generales de los elementos del grupo 5A

Los elementos del grupo 5A tienen la configuración electrónica de capa externa ns^2np^3, donde n tiene valores de entre 2 y 6. La configuración de gas noble resulta de la adición de los tres electrones para formar el estado de oxidación −3. Sin embargo, los compuestos iónicos que contienen iones X^{3-} no son comunes. De manera más común, los elementos del grupo 5A logran un octeto de electrones a través de enlaces covalentes. El número de oxidación puede variar de −3 a +5, de acuerdo con la naturaleza y el número de átomos a los que está enlazado el elemento del grupo 5A.

Debido a su electronegatividad más baja, el fósforo se encuentra con más frecuencia en estados de oxidación positivos que el nitrógeno. Además, los compuestos en los que el fósforo tiene el estado de oxidación +5 no son tan oxidantes como los compuestos de nitrógeno correspondientes. Por el contrario, los compuestos en los que el fósforo tiene un estado de oxidación −3 son agentes reductores mucho más fuertes que los compuestos de nitrógeno correspondientes.

Algunas de las propiedades importantes de los elementos del grupo 5A aparecen en la tabla 22.7 ▶. El patrón general que surge de estos datos es parecido a lo que hemos visto antes con otros grupos: el tamaño y el carácter metálico aumentan conforme aumenta el número atómico dentro del grupo.

La variación en las propiedades de los elementos del grupo 5A es más evidente que la que vimos en los grupos 6A y 7A. En un extremo, el nitrógeno existe como una molécula diatómica gaseosa, con un carácter claramente no metálico; en el otro extremo, el bismuto es una sustancia blanca rojiza con apariencia metálica que tiene casi todas las características de un metal.

TABLA 22.7 ■ Propiedades de los elementos del grupo 5A

Propiedad	N	P	As	Sb	Bi
Radio atómico (Å)	0.75	1.10	1.21	1.41	1.55
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703
Afinidad electrónica (kJ/mol)	>0	−72	−78	−103	−91
Electronegatividad	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9
Entalpía del enlace sencillo X—X (kJ/mol)*	163	200	150	120	—
Entalpía del enlace triple X≡X (kJ/mol)	941	490	380	295	192

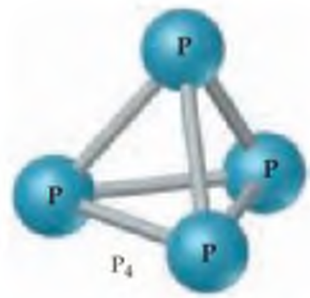
*Sólo valores aproximados.

Los valores mencionados para las entalpías de enlaces sencillos X—X no son muy confiables debido a la dificultad para obtener tal información a partir de los experimentos termoquímicos. Sin embargo, no hay duda alguna sobre la tendencia general: un valor bajo para el enlace sencillo N—N, un aumento en el fósforo, y después una disminución gradual en el arsénico y el antimonio. A partir de las observaciones de los elementos en fase gaseosa, es posible estimar las entalpías de enlaces triples X≡X, como se mencionan en la tabla 22.7. Aquí vemos una tendencia que es diferente a la del enlace sencillo X—X. El nitrógeno forma un enlace triple mucho más fuerte que los demás elementos, y hay una disminución constante en la entalpía de enlaces triples conforme descendemos por el grupo. Estos datos nos ayudan a apreciar por qué el nitrógeno es el único elemento del grupo 5A que existe como una molécula diatómica en su estado estable a 25 °C. Todos los demás elementos existen en formas estructurales con enlaces sencillos entre los átomos.

Presencia en la naturaleza, obtención y propiedades del fósforo

El fósforo se encuentra en la naturaleza sobre todo en los minerales de fosfatos. La fuente principal de fósforo es la roca de fosfato, la cual contiene fosfato principalmente en forma de $Ca_3(PO_4)_2$. El elemento se produce de manera comercial a través de la reducción de fosfato de calcio con carbono en presencia de SiO_2:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2(s) + 6\,SiO_2(s) + 10\,C(s) \xrightarrow{1500\,^{\circ}C} P_4(g) + 6\,CaSiO_3(l) + 10\,CO(g) \qquad [22.51]$$



▲ **Figura 22.32 Estructura del fósforo blanco.** Estructura tetraédrica de la molécula P_4.

El fósforo producido de esta manera es el alótropo conocido como fósforo blanco. Esta forma se destila de la mezcla de reacción conforme la reacción se lleva a cabo.

El fósforo blanco consiste en tetraedros de P_4 (Figura 22.32 ▶). Los ángulos de enlace de 60° del P_4 son inusualmente pequeños para las moléculas, por lo que hay mucha tensión en los enlaces, lo cual es consistente con la alta reactividad del fósforo blanco. Este alótropo arde en forma espontánea si se expone al aire. Cuando se calienta en ausencia de aire aproximadamente a 400 °C, el fósforo blanco se convierte en un alótropo más estable conocido como fósforo rojo, el cual no se prende en contacto con el aire. El fósforo rojo también es mucho menos tóxico que la forma blanca. Ambos alótropos aparecen en la figura 22.33 ▶. Indicaremos el fósforo elemental sólo como P(*s*).

▲ **Figura 22.33 Alótropos del fósforo.** El fósforo blanco es muy reactivo y por lo regular se almacena bajo el agua para protegerlo del oxígeno. El fósforo rojo es mucho menos reactivo que el fósforo blanco y no es necesario almacenarlo bajo el agua.

Halogenuros de fósforo

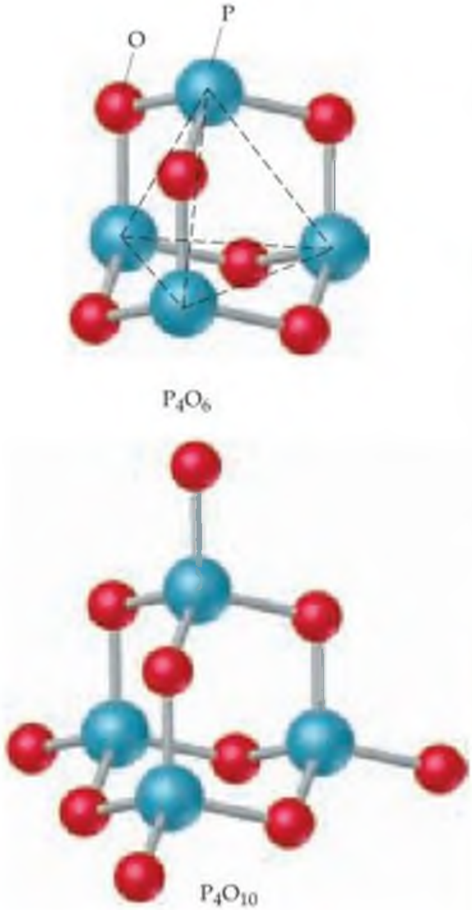
El fósforo forma una gran variedad de compuestos con los halógenos, entre los más importantes se encuentran los trihalogenuros y pentahalogenuros. El tricloruro de fósforo (PCl_3) es el más importante de estos compuestos en términos comerciales, y se utiliza para preparar una amplia variedad de productos como jabones, detergentes, plásticos e insecticidas.

Los cloruros, bromuros y yoduros de fósforo se preparan por la oxidación directa del fósforo elemental con el halógeno elemental. Por ejemplo, el PCl_3, el cual es un líquido a temperatura ambiente, se prepara pasando una corriente de cloro seco gaseoso sobre fósforo blanco o rojo.

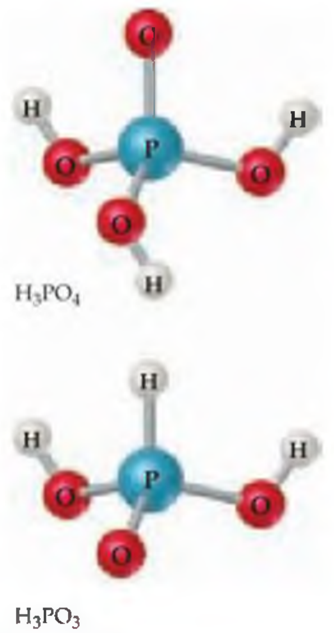
$$2\,P(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,PCl_3(l) \qquad [22.52]$$

Si hay exceso de cloro gaseoso, se establece un equilibrio entre el PCl_3 y el PCl_5.

$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(s) \qquad [22.53]$$



▲ **Figura 22.34 Estructuras de P_4O_6 y P_4O_{10}.**



▲ **Figura 22.35 Estructuras del H_3PO_4 y el H_3PO_3.**

Los halogenuros de fósforo se hidrolizan en contacto con el agua. Las reacciones ocurren con facilidad y casi todos los halogenuros de fósforo emiten gases al aire debido a la reacción con vapor de agua. En presencia de agua en exceso los productos son el oxiácido de fósforo y el halogenuro de hidrógeno correspondientes.

$$PBr_3(l) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3\ HBr(ac) \qquad [22.54]$$

$$PCl_5(l) + 4\ H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(ac) + 5\ HCl(ac) \qquad [22.55]$$

Compuestos oxigenados del fósforo

Tal vez los compuestos más importantes del fósforo son aquellos en los que el elemento se combina de alguna forma con el oxígeno. El óxido de fósforo(III) (P_4O_6) se obtiene permitiendo que el fósforo blanco se oxide en presencia de una cantidad limitada de oxígeno. Cuando ocurre la oxidación en presencia de un exceso de oxígeno, se forma óxido de fósforo(V) (P_4O_{10}). Este compuesto también se forma fácilmente por la oxidación de P_4O_6. Estos dos óxidos representan los dos estados de oxidación más comunes del fósforo, +3 y +5. La relación estructural entre el P_4O_6 y el P_4O_{10} aparece en la figura 22.34 ◄. Observe el parecido que tienen estas moléculas con la molécula P_4, la cual se muestra en la figura 22.32; las tres sustancias tienen un centro de P_4.

EJERCICIO RESUELTO 22.8 | Cálculo del cambio de entalpía estándar

Las sustancias reactivas de la cabeza de los cerillos "que se encienden en cualquier parte" por lo general son P_4S_3 y un agente oxidante como el $KClO_3$. Cuando el cerillo se frota sobre una superficie áspera, el calor generado por la fricción enciende el P_4S_3, y el agente oxidante provoca una combustión rápida. Los productos de la combustión del P_4S_3 son P_4O_{10} y SO_2. Calcule el cambio de entalpía estándar para la combustión de P_4S_3 en aire, dadas las siguientes entalpías de formación estándar: $P_4S_3(-154.4\ kJ/mol)$, $P_4O_{10}(-2940.1\ kJ/mol)$, $SO_2(-296.9\ kJ/mol)$.

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos los reactivos (P_4S_3 y O_2 del aire) y los productos (P_4O_{10} y SO_2) de la reacción junto con sus entalpías de formación estándar, y se nos pide calcular el cambio de entalpía estándar para la reacción.

Estrategia: Primero necesitamos una ecuación química balanceada para la reacción. El cambio de entalpía para la reacción es igual a las entalpías de formación de los productos menos las de los reactivos (Ecuación 5.31, Sección 5.7). También debemos recordar que la entalpía de formación estándar de cualquier elemento en su estado estándar es cero. Por lo tanto, $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$.

Resolución: La ecuación química balanceada para la combustión es

$$P_4S_3(s) + 8\ O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) + 3\ SO_2(g)$$

Entonces, podemos escribir

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(P_4O_{10}) + 3\ \Delta H_f^\circ(SO_2) - \Delta H_f^\circ(P_4S_3) - 8\ \Delta H_f^\circ(O_2)\\ &= -2940.1\ kJ + 3(-296.9)\ kJ - (-154.4\ kJ) - 8(0)\\ &= -3676.4\ kJ\end{aligned}$$

Comentario: La reacción es muy exotérmica, lo que hace evidente por qué se utiliza P_4S_3 en las cabezas de los cerillos.

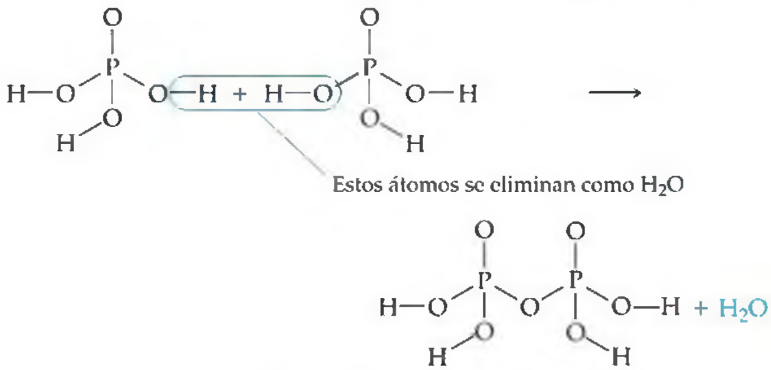
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la ecuación balanceada para la reacción de P_2O_{10} con agua y calcule el ΔH° para esta reacción utilizando los datos del apéndice C.

Respuesta: $P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ H_3PO_4(ac)$; -498.1 kJ.

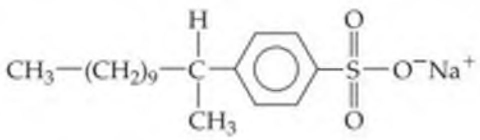
El óxido de fósforo(V) es el anhídrido del ácido fosfórico (H_3PO_4), un ácido triprótico débil. De hecho, el P_4O_{10} tiene una afinidad muy alta por el agua y en consecuencia se utiliza como agente desecante. El óxido de fósforo(III) es el anhídrido del ácido fosforoso (H_3PO_3), un ácido diprótico débil. Las estructuras del H_3PO_4 y el H_3PO_3 aparecen en la figura 22.35 ◄. El átomo de hidrógeno que está unido directamente al fósforo en el H_3PO_3 no es ácido, ya que el enlace P—H en esencia es no polar.

Una característica de los ácidos fosfórico y fosforoso es su tendencia a experimentar reacciones de condensación cuando se calientan. Una **reacción de condensación** es aquella en la que dos o más moléculas se combinan para formar una molécula más larga mediante la eliminación de una molécula pequeña, como el H_2O. (Sección 12.6) Por ejemplo, dos moléculas de H_3PO_4 se unen mediante la eliminación de una molécula de H_2O para formar $H_4P_2O_7$:



[22.56]

Los usos más importantes del ácido fosfórico y sus sales son en detergentes y fertilizantes. Los fosfatos de los detergentes en general se encuentran en forma de tripolifosfato de sodio ($Na_5P_3O_{10}$). Una formulación típica para un detergente contiene 47% de fosfatos; 16% de blanqueadores, perfumes y abrasivos, y 37% del surfactante alquilsulfonato lineal (ASL), cuya fórmula estructural es



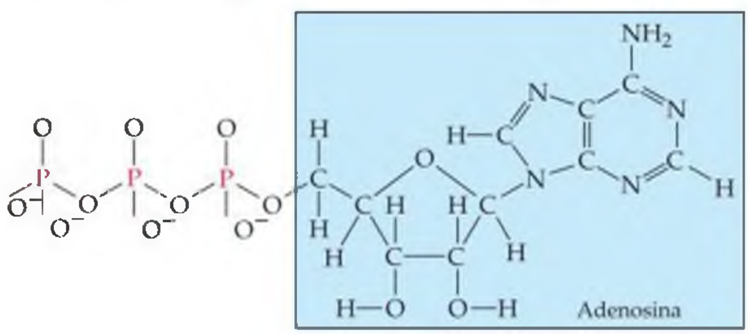
(Hemos utilizado la notación del anillo de benceno descrita en la sección 8.6). Los iones fosfato forman enlaces con los iones metálicos que contribuyen a la dureza del agua. Esto evita que los iones metálicos interfieran con la acción del surfactante. Los fosfatos también mantienen el pH arriba de 7 y así evitan que las moléculas de surfactante se protonen (y ganen un ion H^+).

Casi toda la roca de fosfato que se extrae de los yacimientos se convierte en fertilizantes. El $Ca_3(PO_4)_2$ de la roca de fosfato es insoluble ($K_{ps} = 2.0 \times 10^{-29}$). Éste se convierte en una forma soluble para utilizarlo en fertilizantes, tratando a la roca de fosfato con ácido sulfúrico o fosfórico. La reacción con ácido fosfórico produce $Ca(H_2PO_4)_2$:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 4\ H_3PO_4(ac) \longrightarrow 3\ Ca^{2+}(ac) + 6\ H_2PO_4^-(ac) \qquad [22.57]$$

Aunque la solubilidad del $Ca(H_2PO_4)_2$ permite que las plantas lo asimilen, también permite que sea extraído del suelo y entre en cuerpos de agua, y por consiguiente contribuye a la contaminación del agua. (Sección 18.6)

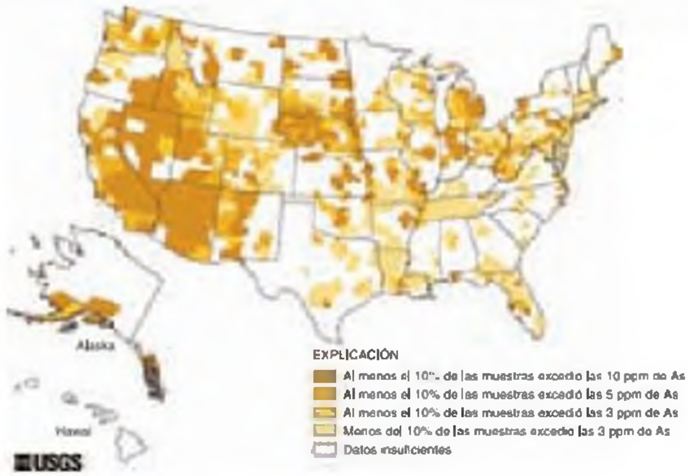
Los compuestos de fósforo son importantes en los sistemas biológicos. El elemento está presente en los grupos fosfato del ARN y ADN, las moléculas responsables de controlar la biosíntesis de las proteínas y la transmisión de la información genética. (Sección 25.10) También está presente en el trifosfato de adenosina (ATP), el cual almacena energía en las células biológicas y tiene la estructura:



La química y la vida ARSÉNICO EN EL AGUA POTABLE

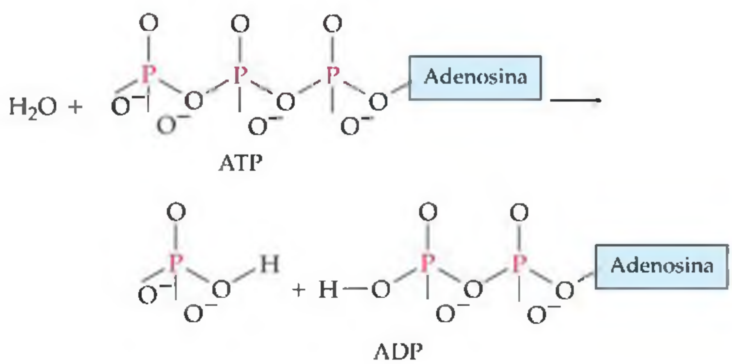
El estándar actual de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) para la concentración de arsénico en el suministro público de agua es de 10 ppb (equivalente a 10 $\mu g/L$). Casi todas las regiones de Estados Unidos tienen niveles de arsénico de bajos a moderados (2-10 ppb) en el agua subterránea (Figura 22.36 ▶). La región occidental suele tener niveles más elevados que provienen principalmente de las fuentes geológicas naturales del área. Por ejemplo, las estimaciones indican que el 35% de los pozos de suministro de agua en Arizona tiene concentraciones de arsénico superiores a las 10 ppb.

El problema del arsénico en el agua potable en Estados Unidos parece mínimo comparado con el problema en otras partes del mundo, especialmente en Bangladesh, en donde el problema es trágico. A lo largo de los años, las fuentes superficiales de agua en ese país han sido contaminadas por microorganismos que generan problemas importantes de salud, incluyendo una de las tasas de mortalidad infantil más elevadas en el mundo. Durante la década de 1970, agencias internacionales, encabezadas por el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF), comenzaron a invertir en Bangladesh millones de dólares en asistencia para hacer que los pozos proporcionaran agua potable "limpia". Desafortunadamente nadie hizo pruebas para detectar la presencia de arsénico en los pozos; el problema no se descubrió hasta la década de 1980. El resultado ha sido el mayor brote de epidemia de envenenamiento masivo en la historia. Más de la mitad de los pozos del país, estimados en 10 millones, tienen concentraciones de arsénico por arriba de las 50 ppb.



▲ **Figura 22.36 Distribución geográfica del arsénico en Estados Unidos.** Los condados (municipios) en los que al menos 10% de las muestras de agua subterránea excedieron las 10 ppm de As aparecen con el color más intenso. Conforme el color se toma más claro, la escala se mueve de 10 a 5 a 3 ppm, y luego a los casos en donde menos del 10% de las muestras excedieron las 3 ppm. Las áreas blancas corresponden a aquellas regiones en donde la información fue insuficiente.

El enlace P—O—P del grupo fosfato terminal se rompe por la hidrólisis con agua, formando difosfato de adenosina (ADP). Esta reacción libera 33 kJ de energía.



[22.58]

Esta energía se utiliza para realizar el trabajo mecánico de la contracción de músculos y en muchas otras reacciones bioquímicas (Figura 19.20).

22.9 EL CARBONO

El carbono constituye sólo el 0.027% de la corteza terrestre, por lo que no es un elemento abundante. Aunque parte de éste se encuentra en forma elemental como grafito y diamante, la mayoría se encuentra combinado. Más de la mitad está presente en compuestos de carbono, como el $CaCO_3$. El carbono también se encuentra en el carbón, el petróleo y el gas natural. La importancia del elemento se debe principalmente a su presencia en todos los organismos vivos: la vida como la conocemos, se basa en los compuestos de carbono. En esta sección daremos un breve repaso al carbono y a sus compuestos inorgánicos más comunes. En el capítulo 25 estudiaremos la química orgánica.

En el agua las formas más comunes del arsénico son el ion arsenato y sus hidrogenaniones protonados (AsO_4^{3-}, $HAsO_4^{2-}$ y $H_2AsO_4^-$), y el ion arsenito y sus formas protonadas (AsO_3^{3-}, $HAsO_3^{2-}$, $H_2AsO_3^-$ y H_3AsO_3). Estas especies se nombran en conjunto según el número de oxidación del arsénico como arsénico(V) y arsénico(III), respectivamente. El arsénico(V) es el que más prevalece en aguas de superficie ricas en oxígeno (aeróbicas), mientras que es más probable encontrar al arsénico(III) en aguas subterráneas pobres en oxígeno (anaerobias). En el intervalo de pH de 4 a 10, el arsénico(V) está presente en esencia como $HAsO_4^{2-}$ y $H_2AsO_4^-$, y el arsénico(III) como el ácido neutro H_3AsO_3.

Uno de los retos para determinar los efectos sobre la salud del arsénico en el agua potable es la química distinta del arsénico(V) y el arsénico(III), así como las diferentes concentraciones necesarias para producir respuestas fisiológicas en distintas personas. En Bangladesh, las lesiones en la piel (Figura 22.37 ▸) fueron la primera señal del problema con el arsénico. Los estudios estadísticos que correlacionan los niveles de arsénico con la ocurrencia de enfermedades indican un riesgo de cáncer pulmonar y de la vejiga proveniente incluso de los niveles bajos de arsénico.

Las tecnologías actuales para eliminar el arsénico funcionan de manera más efectiva cuando se trata al arsénico en la forma de arsénico(V), por lo que las estrategias para el tratamiento del agua requieren la peroxidación del agua potable. Una vez en la forma de arsénico(V), existe una variedad de estrategias de eliminación posibles. Por ejemplo, podría adicionarse $Fe_2(SO_4)_3$ para precipitar $FeAsO_4$, el cual después se elimina por filtración.

▲ **Figura 22.37 Lesiones y cambios de pigmentación que resultan del envenenamiento con arsénico.**

Formas elementales del carbono

El carbono existe en cuatro formas alotrópicas cristalinas: grafito, diamante, fullerenos y nanotubos de carbono. ∞∞ (Sección 11.8) El *grafito* es un sólido blando, negro y resbaladizo que tiene un brillo metálico y conduce la electricidad. Consiste en láminas paralelas de átomos de carbono que se mantienen unidas mediante fuerzas de London [Figura 11.41(b)].

El *diamante* es un sólido duro y transparente en el que los átomos de carbono forman una red covalente [Figura 11.41(a)]. El diamante es más denso que el grafito (d = 2.25 g/cm^3 para el grafito; d = 3.51 g/cm^3 para el diamante). A presiones y temperaturas muy elevadas (aproximadamente 100,000 atm a 3000 °C) el grafito se convierte en diamante (Figura 22.38 ▸). Cada año se sintetizan alrededor de 3 × 10^4 kg de diamantes de grado industrial, principalmente para utilizarlos en herramientas de corte, molienda y pulimentado.

Los fullerenos (o fulerenos) son formas moleculares del carbono que se descubrieron a mediados de la década de 1980. ∞∞ (Sección 11.8, "Un panorama detallado: La tercera forma del carbono") Los fullerenos consisten en moléculas individuales como C_{60} y C_{70}. Las moléculas de C_{60} parecen balones de fútbol (Figura 11.43). Diversos grupos de investigación estudian en la actualidad las propiedades químicas de estas sustancias. Muy relacionadas con estas formas moleculares del carbono están los nanotubos de carbono, los cuales consisten en capas sencillas o múltiples de carbono enrolladas en forma cilíndrica, como muestra la figura 22.39 ▸. ∞∞ (Sección 12.9)

El grafito también existe en dos formas comunes o amorfas. El **negro de carbón** se forma cuando los hidrocarburos como el metano se calientan en presencia de una cantidad muy limitada de oxígeno.

$$CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow C(s) + 2\,H_2O(g) \qquad [22.59]$$

Éste se utiliza como pigmento de las tintas negras; también se utilizan grandes cantidades para fabricar llantas de automóviles. El **carbón vegetal** se forma cuando la madera se calienta demasiado en ausencia de aire. El carbón vegetal tiene una estructura muy abierta, lo que le da una enorme área superficial por unidad de masa. El carbón activado, una forma pulverizada cuya superficie se limpia calentándola con vapor de agua, se utiliza mucho para adsorber moléculas. Se utiliza en filtros para eliminar olores desagradables del aire e impurezas de color o de mal sabor en el agua.

▲ **Figura 22.38 Diamantes sintéticos.** Grafito y diamantes sintéticos preparados a partir del grafito. La mayoría de los diamantes sintéticos carecen del tamaño, color y transparencia de los diamantes naturales y, por lo tanto, no se utilizan en la joyería.

▲ **Figura 22.39 Sección de un nanotubo de carbono.** Cada intersección de la red representa un átomo de carbono enlazado a otros tres.

Óxidos de carbono

El carbono forma dos óxidos principales: el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO_2). *El monóxido de carbono* se forma cuando se quema carbono o hidrocarburos en presencia de una cantidad limitada de oxígeno.

$$2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) \qquad [22.60]$$

Éste es un gas incoloro, inodoro e insípido. Es tóxico debido a que puede unirse a la hemoglobina de la sangre y así interferir con el transporte de oxígeno. (Sección 18.4) El envenenamiento a niveles bajos ocasiona dolor de cabeza y somnolencia; el envenenamiento a niveles altos puede ocasionar la muerte. Los motores de los automóviles producen monóxido de carbono, el cual es el principal contaminante del aire.

El monóxido de carbono es inusual, ya que tiene un par solitario (o no apareado) de electrones en el carbono: $:C\equiv O:$. También es isoelectrónico con el N_2, por lo que podría imaginar que el CO sería también poco reactivo. Además, ambas sustancias tiene energías de enlace grandes (1072 kJ/mol para el $C\equiv O$ y 941 kJ/mol para el $N\equiv N$). Sin embargo, debido a la menor carga nuclear del carbono (comparada con el N u O), el par solitario del carbono no se retiene tanto como el del N o el del O. Como consecuencia, el CO puede funcionar mejor como un donador de par de electrones (base de Lewis) que el N_2; forma una gran variedad de compuestos covalentes con los metales de transición, conocidos como carbonilos metálicos. Por ejemplo, el $Ni(CO)_4$ es un compuesto tóxico volátil que se forma sólo al calentar níquel metálico en presencia de CO. La formación de carbonilos metálicos es la primera etapa en la catálisis de varias reacciones de CO mediante metales de transición.

El monóxido de carbono tiene diversos usos comerciales. Como arde con facilidad y forma CO_2, se emplea como combustible.

$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -566 \text{ kJ} \qquad [22.61]$$

La química en acción FIBRAS DE CARBONO Y MATERIALES COMPUESTOS

Las propiedades del grafito son anisotrópicas, es decir, difieren en distintas direcciones en todo el sólido. A lo largo de los planos del carbono, el grafito posee una gran resistencia debido al número e intensidad de los enlaces carbono-carbono en esta dirección. Sin embargo, los enlaces entre los planos son relativamente débiles, lo que hace al grafito débil en esa dirección.

Es posible preparar fibras de grafito en las que los planos de carbono estén alineados en distintos grados de forma paralela al eje de la fibra. Estas fibras son ligeras (densidad aproximada de 2 g/cm^3) y químicamente poco reactivas. Las fibras orientadas se preparan primero pirolizando (descomponiendo por la acción del calor) lentamente las fibras orgánicas aproximadamente a 150 °C a 300 °C. Después, estas fibras se calientan alrededor de 2500 °C para grafitizarlas (convertir carbono amorfo en grafito). El estiramiento de la fibra durante la pirólisis ayuda a orientar los planos del grafito de forma paralela al eje de la fibra. Se forman más fibras de carbono amorfo mediante la pirólisis de fibras orgánicas a temperaturas más bajas (1200 a 400 °C). Estos materiales amorfos, por lo general llamados *fibras de carbono*, son los que más se utilizan en los materiales comerciales.

Los materiales compuestos que aprovechan la resistencia, estabilidad y baja densidad de las fibras de carbono se utilizan mucho. Los materiales compuestos son combinaciones de dos o más materiales. Estos materiales están presentes como fases separadas y después se combinan para formar estructuras que aprovechan ciertas propiedades convenientes de cada componente. En el caso de los materiales compuestos de carbono, las fibras de grafito con frecuencia se tejen en una tela que se integra en una matriz que las aglutina en una estructura sólida. Las fibras transmiten cargas de manera uniforme por toda la matriz. Por lo tanto, el material compuesto terminado es más resistente que cualquiera de sus componentes.

Los sistemas epóxicos son matrices útiles debido a su excelente adherencia. Se utilizan mucho en diversas aplicaciones, como en equipo deportivo de grafito para alto rendimiento, tal como las raquetas de tenis, palos de golf y, más recientemente, en llantas y armazones de bicicleta (Figura 22.40 ▼). Los sistemas epóxicos sólo pueden utilizarse cuando la temperatura permanece por debajo de los 150 °C. Se necesitan resinas más resistentes al calor para muchas aplicaciones aeroespaciales, donde los compuestos de carbono ahora tienen un gran uso.

▲ **Figura 22.40 Materiales compuestos ("composites") de carbono.** Estos materiales tienen un gran uso en aplicaciones aeroespaciales y automotrices, y en artículos deportivo. Estas llantas de bicicletas de alto rendimiento (y de alto costo!) tienen un armazón de material compuesto de fibras de carbono, lo que las hace muy ligeras y las ayuda a absorber golpes en el camino.

También es un agente reductor importante, muy utilizado en operaciones metalúrgicas para reducir óxidos metálicos, como los óxidos de hierro.

$$Fe_3O_4(s) + 4\,CO(g) \longrightarrow 3\,Fe(s) + 4\,CO_2(g) \qquad [22.62]$$

En la sección 23.2 explicaremos con detalle esta reacción. El monóxido de carbono también se utiliza para preparar diversos compuestos orgánicos como el metanol (CH_3OH) (Ecuación 22.13).

El *dióxido de carbono* se produce cuando se queman sustancias que contienen carbono en presencia de oxígeno en exceso.

$$C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g) \qquad [22.63]$$

También se produce cuando se calientan diversos carbonatos.

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaCO(s) + CO_2(g) \qquad [22.64]$$

También se obtienen grandes cantidades como producto secundario de la fermentación del azúcar, durante la producción de etanol.

$$\underset{\text{Glucosa}}{C_6H_{12}O_6(ac)} \xrightarrow{\text{levadura}} 2\,\underset{\text{Etanol}}{C_2H_5OH(ac)} + 2\,CO_2(g) \qquad [22.65]$$

En el laboratorio podemos producir CO_2 por la acción de los ácidos sobre los carbonatos, como muestra a figura 22.41 ▶:

$$CO_3^{2-}(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) \qquad [22.66]$$

▲ **Figura 22.41 Formación de CO_2.** El $CaCO_3$ sólido reacciona con una disolución de ácido clorhídrico para producir CO_2 gaseoso, el cual se aprecia en esta fotografía en forma de burbujas.

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro. Es un componente menor de la atmósfera terrestre, pero un contribuyente importante al llamado efecto invernadero. ∞ (Sección 18.4) Aunque no es tóxico, altas concentraciones de CO_2 aumentan la rapidez de la respiración y puede ocasionar asfixia. Por compresión, se licua fácilmente. Sin embargo, cuando se enfría a presión atmosférica, el CO_2 se condensa como un sólido en lugar de líquido. El sólido se sublima a presión atmosférica a −78 °C. Esta propiedad vuelve al CO_2 sólido valioso como un refrigerante que siempre está libre de la forma líquida. El CO_2 sólido se conoce como *hielo seco*. Aproximadamente la mitad del CO_2 que se consume al año, se utiliza en refrigeración. El otro uso principal del CO_2 es en la producción de bebidas carbonatadas. También se utilizan grandes cantidades en la preparación de *sosa para lavandería* ($Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$) y *bicarbonato para hornear* ($NaHCO_3$). Al bicarbonato para hornear se le llama así, debido a que ocurre la siguiente reacción durante el horneado:

$$NaHCO_3(s) + H^+(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + CO_2(g) + H_2O(l) \qquad [22.67]$$

El $H^+(ac)$ lo proporciona el vinagre, la leche agria o la hidrólisis de ciertas sales. Las burbujas del CO_2 que se forman quedan atrapadas en la masa y la hacen subir. La sosa para lavandería se utiliza para precipitar los iones metálicos que interfieren con la acción limpiadora del jabón.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué sólido precipitaría si tratara una disolución que contiene iones Mg^{2+} con sosa para lavandería?

Ácido carbónico y carbonatos

El dióxido de carbono es moderadamente soluble en H_2O a presión atmosférica. Las disoluciones resultantes son moderadamente ácidas, debido a la formación de ácido carbónico (H_2CO_3).

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) \qquad [22.68]$$

El ácido carbónico es un ácido diprótico débil. Su carácter ácido ocasiona que las bebidas carbonatadas tengan un sabor penetrante y ligeramente ácido.

Aunque el ácido carbónico no puede aislarse como un compuesto puro, los hidrogenocarbonatos (carbonatos ácidos o bicarbonatos) y los carbonatos pueden obtenerse a partir de la neutralización de disoluciones de ácido carbónico. La neutralización

▲ **Figura 22.42 Cavernas de Carlsbad, Nuevo México.**

parcial produce HCO_3^-, y la neutralización completa produce CO_3^{2-}. El ion HCO_3^- es una base más fuerte que el ácido ($K_b = 2.3 \times 10^{-8}$; $K_a = 5.6 \times 10^{-11}$). El ion carbonato es mucho más basico ($K_b = 1.8 \times 10^{-4}$).

Los minerales que contienen el ion carbonato son abundantes. Los principales minerales de carbonato son la calcita ($CaCO_3$), la magnesita ($MgCO_3$), la dolomita [$MgCa(CO_3)_2$] y la siderita ($FeCO_3$). La calcita es el principal mineral en la piedra caliza, grandes depósitos de la cual están presentes en muchas partes del mundo. También es el principal constituyente del mármol, yeso, perlas, arrecifes de coral y las conchas de animales marinos como almejas y ostras. Aunque el $CaCO_3$ es poco soluble en agua pura, se disuelve con facilidad en disoluciones ácidas con desprendimento de CO_2.

$$CaCO_3(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + H_2O(l) + CO_2(g) \quad [22.69]$$

Debido a que el agua que contiene CO_2 es un poco ácida (Ecuación 22.68), el $CaCO_3$ se disuelve lentamente en este medio:

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\,HCO_3^-(ac) \quad [22.70]$$

Esta reacción ocurre cuando las aguas de la superficie llegan a las subterráneas a través de los depósitos de piedra caliza. Es la principal vía por la que el Ca^{2+} llega al agua subterránea y produce "agua dura". ∞ (Sección 18.6) Si el depósito de piedra caliza se encuentra a una profundidad suficiente, la disolución de la piedra caliza produce una cavema. Dos cavernas de piedra caliza muy conocidas son La Caverna del Mamut (Mammoth Cave) en Kentucky y las Cavernas de Carlsbad en Nuevo México (Figura 22.42 ◄).

Una de las reacciones más importantes del $CaCO_3$ es su descomposición en CaO y CO_2 a temperaturas elevadas, indicada anteriormente en la ecuación 22.64. En Estados Unidos se producen al año cerca de 2×10^{10} kg (20 millones de toneladas) de óxido de calcio, conocido como cal viva o cal anhidra. Como el óxido de calcio reacciona con agua para formar $Ca(OH)_2$, es una base comercial importante. También es importante en la fabricación de mortero, que es una mezcla de arena, agua y CaO que se utiliza en la construcción para pegar ladrillos, bloques y rocas. El óxido de calcio reacciona con agua y CO_2 para formar $CaCO_3$, el cual aglutina la arena en el mortero.

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) \quad [22.71]$$

$$Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) + CO_2(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) \quad [22.72]$$

Carburos

Los compuestos binarios de carbono con metales, metaloides y ciertos no metales, se conocen como **carburos**. Existen tres tipos: iónicos, intersticiales y covalentes. Los metales más activos forman los carburos iónicos. Los carburos iónicos más comunes contienen el ion *acetiluro* (C_2^{2-}). Este ion es isoelectrónico con el N_2, y su estructura de Lewis, $[:C{\equiv}C:]^{2-}$, tiene un enlace triple carbono-carbono. El carburo iónico más importante es el carburo de calcio (CaC_2), el cual se produce mediante la reducción de CaO con carbono a una temperatura elevada:

$$2\,CaO(s) + 5\,C(s) \longrightarrow 2\,CaC_2(s) + CO_2(g) \quad [22.73]$$

El ion carburo es una base muy fuerte que reacciona con agua para formar acetileno ($H{-}C{\equiv}C{-}H$), como en la siguiente reacción:

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + C_2H_2(g) \quad [22.74]$$

El carburo de calcio es, por lo tanto, una fuente sólida conveniente de acetileno, el cual se utiliza en soldadura (Figura 22.16).

Los carburos intersticiales son formados por muchos metales de transición. Los átomos de carbono ocupan espacios abiertos (intersticios) entre los átomos metálicos de manera análoga a los hidruros intersticiales. (Sección 22.2) Por ejemplo, el carburo de tungsteno es muy duro y muy resistente al calor, por lo que es utilizado para fabricar herramientas de corte.

Los carburos covalentes están formados por boro y silicio. El carburo de silicio (SiC), conocido como Carburundum®, se utiliza como abrasivo y en las herramientas de corte. Casi tan duro como el diamante, el SiC tiene una estructura parecida a éste, con átomos de Si y C alternados.

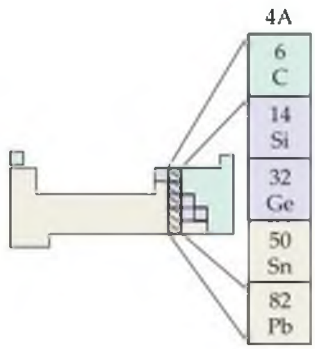
Otros compuestos inorgánicos del carbono

El cianuro de hidrógeno, HCN, es un gas extremadamente tóxico que tiene un olor a almendras amargas. Se produce por la reacción de una sal de cianuro, como NaCN, con un ácido. Las disoluciones acuosas de HCN se conocen como ácido cianhídrico. La neutralización con una base como el NaOH produce sales de cianuro, como el NaCN. Los cianuros se utilizan en la fabricación de diversos plásticos muy conocidos, incluyendo el nylon y el Orlón®. El ion CN^- forma complejos muy estables con la mayoría de los metales de transición. (Sección 17.5)

El disulfuro de carbono, CS_2, es un disolvente industrial importante para las ceras, grasas, celulosas y otras sustancias no polares. Es un líquido volátil e incoloro (p.e. 46.3 °C). El vapor es muy tóxico y altamente inflamable.

22.10 LOS DEMÁS ELEMENTOS DEL GRUPO 4A: Si, Ge, Sn Y Pb

Los demás elementos del grupo 4A, además del carbono, son silicio, germanio, estaño y plomo. La tendencia general de un carácter no metálico hacia un carácter metálico conforme descendemos por una familia o grupo es muy evidente en el grupo 4A. El carbono es un no metal; el silicio y el germanio son metaloides; el estaño y el plomo son metales. En esta sección consideraremos algunas características generales del grupo 4A y después revisaremos con más detalle al silicio.



Características generales de los elementos del grupo 4A

Algunas propiedades de los elementos del grupo 4A aparecen en la tabla 22.8 ▼. Los elementos poseen la configuración electrónica en su capa externa de ns^2np^2. Las electronegatividades de los elementos por lo general son bajas; los carburos que formalmente contienen iones C^{4-} sólo se observan en el caso de algunos compuestos de carbono con metales muy activos. La formación de iones 4+ por la pérdida de electrones no se observa en ninguno de estos elementos; las energías de ionización son demasiado elevadas. Sin embargo, el estado de oxidación +2 se encuentra en la química del germanio, estaño y plomo y es el principal estado de oxidación del plomo. La gran mayoría de los compuestos de los elementos del grupo 4A presentan enlaces covalentes. El carbono forma un máximo de cuatro enlaces. Los demás miembros de la familia o grupo pueden formar números de coordinación más grandes a través de la expansión de la capa de valencia.

El carbono difiere de los demás elementos del grupo 4A en su pronunciada capacidad de formar enlaces múltiples tanto con él mismo como con otros no metales, en especial N, O y S. Antes consideramos el origen de este comportamiento. (Sección 22.1)

TABLA 22.8 ■ Algunas propiedades de los elementos del grupo 4A

Propiedad	C	Si	Ge	Sn	Pb
Radio atómico (Å)	0.77	1.17	1.22	1.40	1.46
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1086	786	762	709	716
Electronegatividad	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
Entalpía de enlaces sencillos X—X (kJ/mol)	348	226	188	151	—

La tabla 22.8 muestra que la fuerza de un enlace entre dos átomos de un elemento dado disminuye conforme descendemos por el grupo 4A. Los enlaces carbono-carbono son muy fuertes. Por lo tanto, el carbono tiene una capacidad sorprendente de formar compuestos en los que los átomos de carbono se enlazan entre sí en cadenas y anillos extendidos, lo que explica el gran número de compuestos orgánicos que existen. Otros elementos, sobre todo aquellos cercanos al carbono en la tabla periódica, también pueden formar cadenas y anillos, pero estos enlaces son mucho menos importantes en la química de estos otros elementos. Por ejemplo, la fuerza del enlace Si—Si (226 kJ/mol) es mucho menor que la fuerza del enlace Si—O (386 kJ/mol). Como resultado, la química del silicio está dominada por la formación de enlaces Si—O, y los enlaces Si—Si tienen una función más que mínima.

▲ **Figura 22.43 Silicio elemental.** Para fabricar dispositivos electrónicos, se funde silicio en polvo y se estira para formar un solo cristal mediante refinación por zonas (arriba). Se cortan del cristal obleas de silicio (abajo) y posteriormente se tratan mediante una serie de técnicas especiales para producir diversos dispositivos electrónicos.

Presencia del silicio en la naturaleza y su preparación

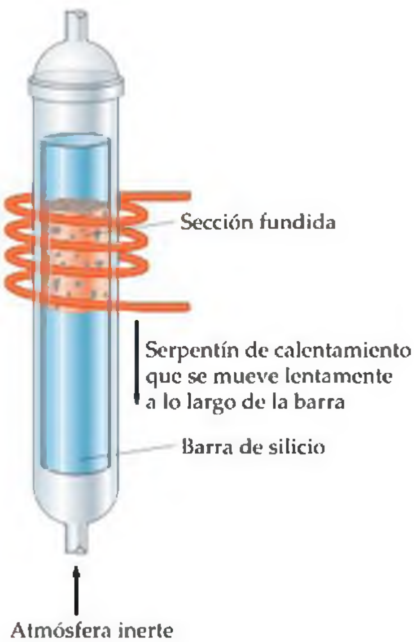
El silicio es el segundo elemento más abundante, después del oxígeno, en la corteza terrestre. Está presente en el SiO_2 y en una gran variedad de minerales de silicato. El elemento se obtiene mediante la reducción de dióxido de silicio fundido con carbono a alta temperatura.

$$SiO_2(l) + 2\,C(s) \longrightarrow Si(l) + 2\,CO(g) \qquad [22.75]$$

El silicio elemental tiene una estructura del tipo del diamante [vea la figura 11.41(a)]. El silicio cristalino es un sólido gris de apariencia metálica que funde a los 1410 °C (Figura 22.43 ◄). El elemento es un semiconductor y por lo tanto se utiliza para fabricar transistores y celdas solares. ∞∞ (Sección 12.3) Para utilizarlo como semiconductor, debe ser extremadamente puro, tener impurezas de menos del 10^{-7}% (1 ppb). Un método de purificación es tratar al elemento con Cl_2 para formar $SiCl_4$. El $SiCl_4$ es un líquido volátil que se purifica mediante destilación fraccionada y después, por reducción con H_2, se vuelve a convertir en silicio elemental:

$$SiCl_4(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 4\,HCl(g) \qquad [22.76]$$

El proceso de refinación por zonas puede purificar todavía más al elemento. En este proceso, se pasa lentamente un serpentín caliente a lo largo de una barra de silicio, como muestra la figura 22.44 ◄; con lo que se funde una banda estrecha del elemento. Conforme el área fundida recorre poco a poco la longitud de la barra, las impurezas se concentran en la región fundida, siguiéndola hacia el extremo de la barra. La parte superior purificada de la barra se destina a la fabricación de dispositivos electrónicos.



▲ **Figura 22.44 Aparato para refinación por zonas.**

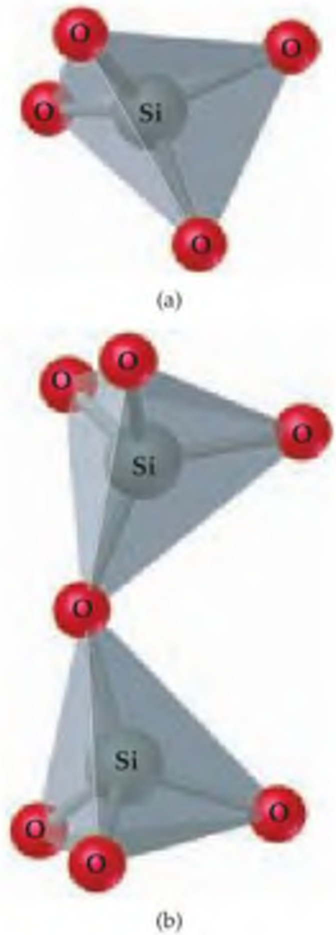
Silicatos

El dióxido de silicio y otros compuestos que contienen silicio y oxígeno representan casi el 90% de la corteza terrestre. Los **silicatos** son compuestos en los que el átomo de silicio está rodeado de forma tetraédrica por cuatro átomos de oxígeno, como muestra la figura 22.45(a) ►. En los silicatos, el silicio se encuentra en su estado de oxidación más común, +4. El ion sencillo SiO_4^{4-}, el cual se conoce como ion ortosilicato, se encuentra en muy pocos minerales de silicato. Sin embargo, podemos considerar a los tetraedros de silicato como los "bloques de construcción" que se utilizan para formar estructuras minerales. Los tetraedros individuales están unidos entre sí por un átomo de oxígeno común que sirve como vértice de ambos tetraedros.

Podemos unir dos tetraedros de silicato, por ejemplo, compartiendo un átomo de oxígeno, como muestra la figura 22.45(b). La estructura resultante, conocida como ion *disilicato*, tiene dos átomos de Si y siete átomos de O. En todos los silicatos, el Si y el O están en los estados de oxidación +4 y −2, respectivamente, por lo que la carga general del ion debe ser consistente con estos estados de oxidación. Entonces, la carga del Si_2O_7 es $(2)(+4)+(7)(-2) = -6$; se trata del ion $Si_2O_7^{6-}$. El mineral *tortveitita* ($Sc_2Si_2O_7$) contiene iones $Si_2O_7^{6-}$.

En la mayoría de los minerales de silicato un gran número de tetraedros de silicato se unen para formar cadenas, láminas o estructuras tridimensionales. Por ejemplo, podemos conectar dos vértices de cada tetraedro con otros dos tetraedros para generar una cadena infinita con una estructura ···O—Si—O—Si···. Esta es-

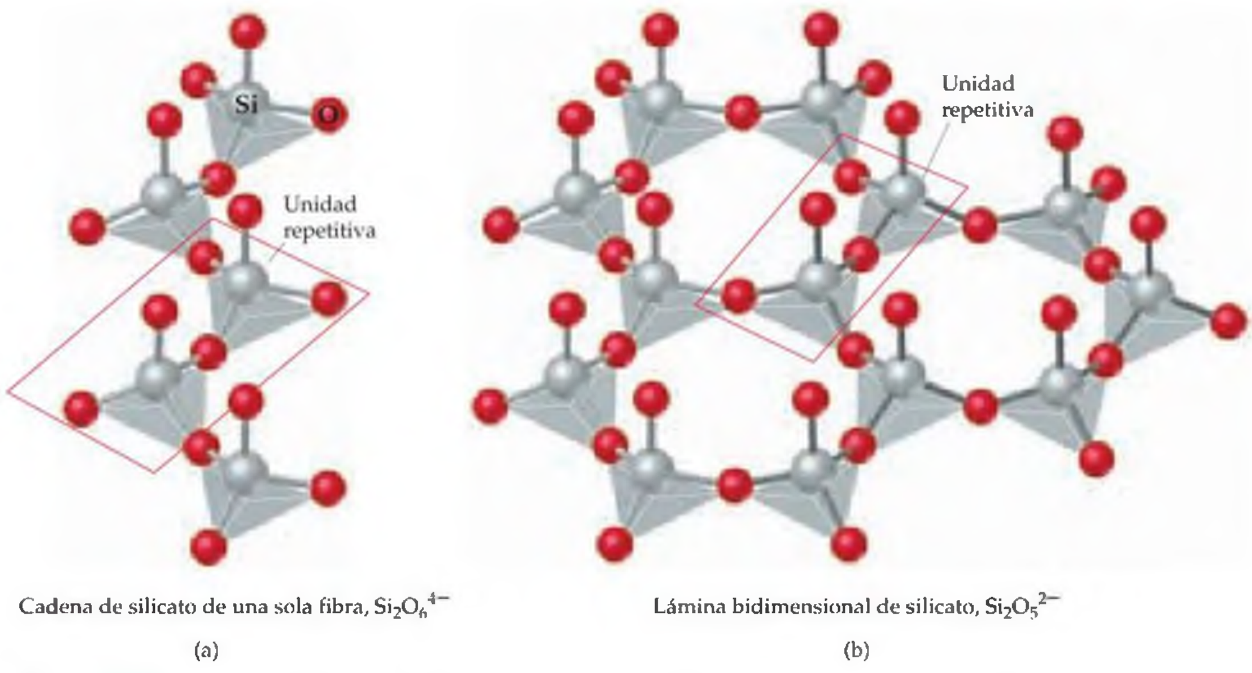
▶ **Figura 22.45 Estructuras de los silicatos.** (a) Estructura del tetraedro de SiO_4 del ion SiO_4^{4-}. Este ion se encuentra en varios minerales, incluyendo el circón ($ZrSiO_4$). (b) Estructura geométrica del ion $Si_2O_7^{6-}$, el cual se forma cuando dos tetraedros de SiO_4 comparten un átomo de oxígeno en un vértice. Este ion está presente en varios minerales, incluyendo la hardistonita, $Ca_2Zn(Si_2O_7)$.



tructura, llamada cadena de silicato de una sola fibra, está representada en la figura 22.46(a) ▼. Como se muestra, esta cadena puede visualizarse como unidades repetidas del ion $Si_2O_6^{4-}$ o, en términos de su fórmula más sencilla, SiO_3^{2-}. El mineral *enstatita* ($MgSiO_3$) consiste en filas de cadenas de silicato de una sola fibra con iones Mg^{2+} entre las fibras para balancear la carga.

En la figura 22.46(b), cada tetraedro de silicato está enlazado con otros tres, formando una estructura laminar bidimensional infinita. La fórmula más sencilla de esta lámina infinita es $Si_2O_5^{2-}$. El mineral *talco* tiene la fórmula $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ y se basa en esta estructura laminar. Los iones Mg^{2+} y OH^- se encuentran entre las láminas de silicato. La sensación resbaladiza del polvo de talco se debe a que las láminas de silicato se deslizan relativamente entre sí, de forma parecida a como las láminas de átomos de carbono se deslizan en el grafito, lo que le da a éste sus propiedades lubricantes. ∞ (Sección 11.8)

Asbesto es un término general que se aplica a un grupo de minerales fibrosos de silicato. Estos minerales poseen arreglos parecidos a cadenas de tetraedros de silicato o estructuras laminares en las cuales las láminas se forman en rollos. El resultado es que los minerales tienen un carácter fibroso, como muestra la figura 22.47▼. Los minerales de asbesto se han utilizado mucho como aislantes térmicos, especialmente en aplicaciones de alta temperatura, debido a la gran estabilidad química de la estructura de silicato. Además, las fibras pueden tejerse para fabricar ropa de asbesto, la cual puede utilizarse en cortinas a prueba de fuego y otras aplicaciones. Sin embargo, la estructura fibrosa de los minerales de asbesto representa un riesgo para la salud. Fibras de asbesto diminutas penetran con facilidad en los tejidos blandos, como los pulmones, en donde pueden ocasionar diversas enfermedades, incluyendo el cáncer. Por lo tanto, el uso de asbesto como material de construcción común se ha descontinuado.



▲ **Figura 22.46 Cadenas y láminas de silicatos.** Las estructuras de silicato consisten en tetraedros enlazados a través de sus vértices por medio de un átomo de oxígeno compartido. (a) Representación de una cadena infinita de silicato de una sola fibra. Cada tetraedro está enlazado a otros dos. El cuadro muestra la unidad repetitiva de la cadena, la cual es similar a la celda unitaria de los sólidos (Sección 11.7); la cadena puede considerarse como un número infinito de unidades repetitiva, colocadas unas al lado de las otras. La unidad repetitiva tiene una fórmula de $Si_2O_6^{4-}$ o la fórmula más sencilla SiO_3^{2-}. (b) Representación de una estructura laminar bidimensional. Cada tetraedro está enlazado a otros tres. La unidad repetitiva de la lámina tiene la fórmula $Si_2O_5^{2-}$.

▲ **Figura 22.47 Asbesto en serpentina.** Observe el carácter fibroso de este mineral de silicato.

Cuando los cuatro vértices de cada tetraedro de SiO_4 están enlazados a otros tetraedros, la estructura se amplía a tres dimensiones. Este enlazamiento de los tetraedros forma el cuarzo (SiO_2), el cual aparece en dos dimensiones en la figura 11.30(a). Debido a que la estructura está fija en un arreglo tridimensional muy parecido al diamante [Figura 11.41(a)], el cuarzo es más duro que los silicatos de tipo fibroso o laminar.

EJERCICIO RESUELTO 22.10 | Cómo determinar una fórmula empírica

El mineral *crisotilo* es un mineral de asbesto no carcinógeno que se basa en la estructura laminar de la figura 22.46(b). Además del tetraedro de silicato, el mineral contiene iones Mg^{2+} y OH^-. Un análisis del mineral muestra que hay 1.5 átomos de Mg por átomo de Si. ¿Cuál es la fórmula empírica del crisotilo?

SOLUCIÓN

Análisis: Se describe un mineral que tiene una estructura laminar de silicato con iones Mg^{2+} y OH^- para balancear la carga, y 1.5 átomos de Mg por cada átomo de Si. Se nos pide escribir la fórmula empírica del mineral.

Estrategia: Como muestra la figura 22.46(b), la estructura laminar del silicato está basada en el ion $Si_2O_5{}^{2-}$. Primero añadimos Mg^{2+} para dar la relación adecuada Mg/Si. Después añadimos iones OH^- para obtener un compuesto neutro.

Resolución: La observación de que la relación Mg : Si es igual a 1.5 es consistente con tres iones Mg^{2+} por ion $Si_2O_5{}^{2-}$. La adición de tres iones Mg^{2+} formaría $Mg_3(Si_2O_5)^{4+}$. Para lograr un balance de carga en el mineral, debe haber cuatro iones OH^- por cada ion $Si_2O_5{}^{2-}$. Entonces, la fórmula del crisotilo es $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$. Debido a que esto no puede reducirse a una fórmula más simple, ésta es la fórmula empírica.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El ion ciclosilicato consiste en tres tetraedros de silicato enlazados en un anillo. El ion contiene tres átomos de Si y nueve átomos de O. ¿Cuál es la carga general del ion?
Respuesta: 6−.

Vidrio

El cuarzo se funde aproximadamente a 1600 °C, formando un líquido pegajoso. Durante la fusión se rompen muchos enlaces silicio-oxígeno. Cuando el líquido se enfría rápido, los enlaces silicio-oxígeno vuelven a formarse antes de que los átomos hayan podido acomodarse en una forma regular. Como resultado se obtiene un sólido amorfo, conocido como vidrio de cuarzo o vidrio de sílice (vea la figura 11.30). Es posible agregar muchas sustancias diferentes al SiO_2 para conseguir que se funda a una temperatura baja. El **vidrio** común utilizado en ventanas y botellas se conoce como vidrio de soda-cal. Éste contiene CaO y Na_2O además del SiO_2 de la arena. El CaO y Na_2O se producen por el calentamiento de dos productos químicos económicos, piedra caliza ($CaCO_3$) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). Estos carbonatos se descomponen a temperaturas elevadas:

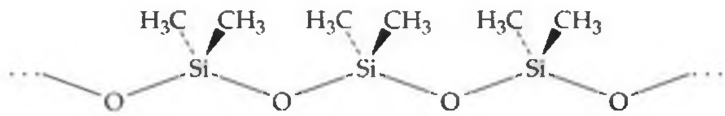
$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad [22.77]$$

$$Na_2CO_3(s) \longrightarrow Na_2O(s) + CO_2(g) \qquad [22.78]$$

Se pueden agregar otras sustancias al vidrio de soda-cal para darle color o cambiar sus propiedades de distintas maneras. Por ejemplo, la adición de CoO produce el color azul intenso del “vidrio de cobalto”. La sustitución de Na_2O por K_2O da como resultado un vidrio más duro que tiene un punto de fusión más elevado. Al reemplazar CaO por PbO da como resultado un vidrio de “cristal de plomo” más denso, con un índice de refracción más elevado. El cristal de plomo se utiliza en la cristalería para decoración; el índice de refracción más elevado le da a este vidrio una apariencia particularmente brillante. La adición de óxidos no metálicos, como B_2O_3 y P_4O_{10}, los cuales forman estructuras de red relacionadas con los silicatos, también cambia las propiedades del vidrio. La adición de B_2O_3 genera un vidrio con un punto de fusión más elevado y una mayor capacidad para soportar cambios de temperatura. Estos vidrios, que se venden comercialmente bajo marcas como Pyrex® y Kimax®, se utilizan cuando la resistencia al choque térmico es importante, como en el material de vidrio para laboratorio o en las cafeteras.

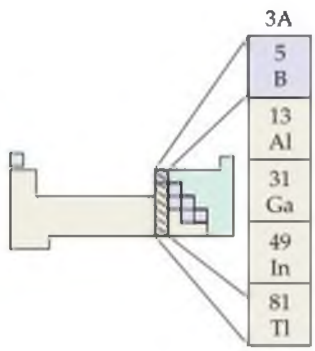
Silicones

Los silicones consisten en cadenas O—Si—O en las cuales las posiciones de enlace restantes de cada silicio están ocupadas por grupos orgánicos como el CH_3. Las cadenas terminan con grupos —$Si(CH_3)_3$:



De acuerdo con la longitud de la cadena y el grado de entrecruzamiento entre las cadenas, los silicones pueden ser aceites o materiales tipo caucho. Los silicones no son tóxicos y tienen buena estabilidad ante el calor, luz, oxígeno y agua. Se utilizan de manera comercial en una gran variedad de productos, incluyendo los lubricantes, ceras para automóviles, selladores y empaques. También se utilizan para telas a prueba de agua. Cuando se aplican en telas, los átomos de oxígeno forman enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas sobre la superficie de la tela. Los grupos orgánicos hidrofóbicos (repelentes al agua) del silicón quedan orientados en dirección contraria a la superficie, como una barrera.

22.11 EL BORO



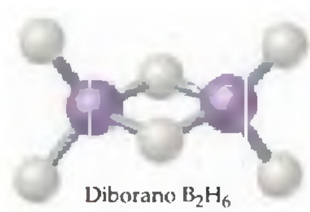
El boro es el único elemento del grupo 3A que puede considerarse no metálico. El elemento tiene una estructura de red extendida. Su punto de fusión (2300 °C) es intermedio entre el del carbono (3550 °C) y el del silicio (1410 °C). La configuración electrónica del boro es [He]$2s^2 2p^1$.

En una familia de compuestos llamados **boranos**, las moléculas contienen sólo boro e hidrógeno. El borano más sencillo es el BH_3. Esta molécula sólo contiene seis electrones de valencia y por lo tanto es una excepción a la regla del octeto. (Sección 8.7) Como resultado, el BH_3 reacciona consigo mismo para formar *diborano* (B_2H_6). Esta reacción puede considerarse una reacción ácido-base de Lewis (Sección 16.11), en la cual un par de electrones enlazantes B—H de cada molécula de BH_3 se dona a la otra. Como resultado, el diborano es una molécula inusual en la que los átomos de hidrógeno parecen formar dos enlaces (Figura 22.48 ▶).

El compartimiento de átomos de hidrógeno entre los dos átomos de boro compensa hasta cierto punto la deficiencia de electrones de valencia alrededor de cada átomo de boro. No obstante, el diborano es una molécula muy reactiva, espontáneamente inflamable en el aire. La reacción de B_2H_6 con O_2 es demasiado exotérmica.

$$B_2H_6(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3\,H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = -2030 \text{ kJ} \qquad [22.79]$$

Otros boranos, como el pentaborano (B_5H_9), también son muy reactivos. En alguna época se contempló la posibilidad de utilizar a los boranos como combustible sólido para los cohetes.



▲ **Figura 22.48 Estructura del diborano (B_2H_6).** Dos de los átomos de H actúan como puente entre los dos átomos de B y generan un centro plano B_2H_2 a la molécula. Dos de los átomos de H restantes se encuentran en cualquiera de los lados del centro de B_2H_2 y forman un ambiente de enlace casi tetraédrico en torno a los átomos de B.

El boro y el hidrógeno también forman una serie de aniones, conocidos como *aniones borano*. Las sales del ion borohidruro (BH_4^-) se utilizan mucho como agentes reductores. Por ejemplo, el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) es un agente reductor que se utiliza comúnmente con ciertos compuestos orgánicos, y lo estudiará de nuevo si toma un curso de química orgánica.

El único óxido de boro importante es el óxido bórico (B_2O_3). Esta sustancia es el anhídrido del ácido bórico, el cual podemos escribir como H_3BO_3 o $B(OH)_3$. El ácido bórico es un ácido tan débil ($K_a = 5.8 \times 10^{-10}$) que las disoluciones de H_3BO_3 se utilizan para lavado de ojos. Después de calentarlo, el ácido bórico pierde agua mediante una reacción de condensación parecida a la que describimos en la sección 22.8 para el fósforo:

$$4\,H_3BO_3(s) \longrightarrow H_2B_4O_7(s) + 5\,H_2O(g) \qquad [22.80]$$

El ácido diprótico $H_2B_4O_7$ se conoce como ácido tetrabórico. La sal de sodio hidratada, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, llamada bórax, se encuentra en depósitos de lagos secos en California y también puede prepararse fácilmente a partir de otros minerales de borato. Las disoluciones de bórax son alcalinas y la sustancia se utiliza en varios productos de lavandería y limpieza.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

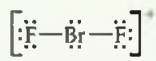
El compuesto interhalógeno BrF_3 es un líquido volátil de color amarillo pálido. El compuesto presenta una conductividad eléctrica apreciable, debido a la autoionización.

$$2\ BrF_3(l) \rightleftharpoons BrF_2^+(solv) + BrF_4^-(solv)$$

(a) ¿Cuáles son las estructuras moleculares de los iones BrF_2^+ y BrF_4^-? **(b)** La conductividad eléctrica del BrF_3 disminuye cuando aumenta la temperatura. ¿La autoionización es un proceso exotérmico o endotérmico? **(c)** Una característica química del BrF_3 es que actúa como un ácido de Lewis frente a iones fluoruro. ¿Qué esperamos que ocurra cuando se disuelve KBr en BrF_3?

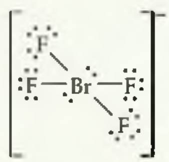
SOLUCIÓN

(a) El ion BrF_2^+ tiene un total de $7 + 2(7) - 1 = 20$ electrones de la capa de valencia. La estructura de Lewis para el ion es

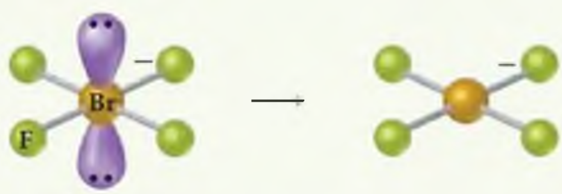


Como hay cuatro dominios de pares de electrones alrededor del átomo central Br, la geometría de pares electrónicos resultante es tetraédrica. (Sección 9.2) Debido a que los pares enlazantes de los electrones ocupan dos de estos dominios, la geometría molecular no es lineal.

El ion BrF_4^- tiene un total de $7 + 4(7) + 1 = 36$ electrones, lo que da lugar a la siguiente estructura de Lewis.

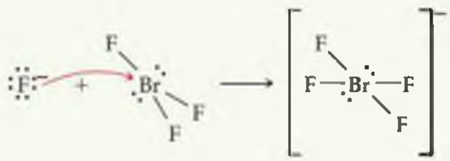


Debido a que en este ion hay seis dominios de pares de electrones alrededor del átomo central Br, la geometría de pares electrónicos es octaédrica. Los dos pares de electrones no enlazantes se ubican en posiciones opuestas en el octaedro, lo que genera una geometría molecular cuadrada plana.



(b) La observación de que la conductividad disminuye conforme aumenta la temperatura indica que a temperatura más elevada hay menos iones presentes en la disolución. Por lo tanto, un aumento en la temperatura ocasiona que el equilibrio se desplace hacia la izquierda. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, este desplazamiento indica que la reacción es exotérmica cuando avanza de izquierda a derecha. (Sección 15.7)

(c) Un ácido de Lewis es un aceptor de pares de electrones. ∞ (Sección 16.11) El ion fluoruro tiene cuatro pares de electrones en su capa de valencia y puede actuar como una base de Lewis (un donador de pares de electrones). De este modo, podemos pensar que ocurre la siguiente reacción:



$$F^- + BrF_3 \longrightarrow BrF_4^-$$

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 22.1 La tabla periódica es útil para organizar y recordar la química descriptiva de los elementos. Entre los elementos de un grupo dado, el tamaño aumenta conforme aumenta el número atómico, y disminuye la electronegatividad y la energía de ionización. El carácter no metálico es paralelo a la electronegatividad, de modo que los elementos con mayor carácter no metálico se encuentran en la parte superior derecha de la tabla periódica.

Entre los elementos no metálicos, el primer miembro de cada grupo difiere de manera notable de los otros miembros; forma un máximo de cuatro enlaces con otros átomos y presenta una mayor tendencia a formar enlaces π que los elementos más pesados en su grupo.

Debido a que el O_2 y el H_2O son abundantes en nuestro mundo, nos enfocamos en dos tipos de reacciones importantes y generales cuando explicamos los no metales: la oxidación por O_2 y las reacciones de transferencia de protones que involucran H_2O o disoluciones acuosas.

Sección 22.2 El hidrógeno tiene tres isótopos: el **protio** (^1_1H), **deuterio** (^2_1H) y **tritio** (^3_1H). El hidrógeno no es miembro de algún grupo periódico en particular, aunque por lo general se coloca arriba del litio. El átomo de hidrógeno puede perder un electrón, y formar H^+, o ganar uno, para formar H^- (el ion hidruro). Debido a que el enlace H—H es muy fuerte, el H_2 prácticamente no reacciona, a menos que se active por calor o mediante un catalizador. El hidrógeno forma un enlace muy fuerte con el oxígeno, de manera que las reacciones de H_2 con compuestos que contienen oxígeno por lo general originan la formación de H_2O. Debido a que los enlaces del CO y el CO_2 son aún más fuertes que el enlace O—H, la reacción de H_2O con carbono o ciertos compuestos orgánicos derivan en la formación de H_2. El ion $H^+(ac)$ es capaz de oxidar muchos metales, y formar $H_2(g)$. La electrólisis del agua también forma $H_2(g)$.

Los compuestos binarios del hidrógeno son de tres tipos generales: **hidruros iónicos** (formados por metales activos), **hidruros metálicos** (formados por metales de transición) e **hidruros moleculares** (formados por no metales). Los hidruros iónicos contienen al ion H^-; debido a que este ion es extremadamente básico, los hidruros iónicos reaccionan con H_2O para formar H_2 y OH^-.

Secciones 22.3 y 22.4 Los gases nobles (Grupo 8A) presentan una reactividad química muy limitada, debido a la estabilidad excepcional de sus configuraciones electrónicas. Los fluoruros y óxidos de xenón y el KrF_2 son los compuestos mejor establecidos de los gases nobles.

Los halógenos (Grupo 7A) se presentan como moléculas diatómicas. Todos excepto el flúor exhiben estados de oxidación que varían de -1 a $+7$. El flúor es el elemento más electronegativo, de manera que está restringido a los estados de oxidación 0 y -1. El poder oxidante del elemento (la tendencia para formar el estado de oxidación -1) disminuye al descender por el grupo. Los halogenuros de hidrógeno se encuentran entre los compuestos más útiles de estos elementos; estos gases se disuelven en agua para formar ácidos halohídricos, tales como el $HCl(ac)$. El ácido fluorhídrico reacciona con la sílice. Los **interhalógenos** son compuestos formados entre dos elementos halógenos diferentes. El cloro, el bromo y el yodo forman una serie de oxiácidos, en los cuales el átomo de halógeno se encuentra en un estado de oxidación positivo. Estos compuestos y sus oxianiones asociados son agentes oxidantes fuertes.

Secciones 22.5 y 22.6 El oxígeno tiene dos alótropos, O_2 y O_3 (ozono). El ozono es inestable comparado con el O_2, y es un agente oxidante más fuerte que el O_2. La mayoría de las reacciones de O_2 forman óxidos, compuestos en los cuales el oxígeno se encuentra en el estado de oxidación -2.

Por lo general, los óxidos de los no metales solubles producen en general disoluciones acuosas ácidas; se les llama **anhídridos ácidos** u **óxidos ácidos**. Por el contrario, los óxidos metálicos solubles producen disoluciones básicas y se llaman **anhídridos básicos** u **óxidos básicos**. Muchos óxidos metálicos que no son solubles en agua se disuelven en ácido, acompañados por la formación de H_2O. Los peróxidos contienen enlaces O—O y el oxígeno se encuentra en un estado de oxidación -1. Los peróxidos son inestables, y se descomponen en O_2 y óxidos. En dichas reacciones los peróxidos se oxidan y se reducen simultáneamente, un proceso llamado **desproporción**. Los **superóxidos** contienen el ion O_2^- en el cual el oxígeno se encuentra en un estado de oxidación $-\frac{1}{2}$.

El azufre es el más importante de los demás elementos del grupo 6A. Tiene varias formas alotrópicas; el más estable a temperatura ambiente consiste en anillos S_8. El azufre forma dos óxidos, SO_2 y SO_3, y ambos son importantes contaminantes ambientales. El trióxido de azufre es el anhídrido del ácido sulfúrico, el compuesto de azufre más importante y el compuesto químico industrial que se produce más. El ácido sulfúrico es un ácido fuerte y un buen agente deshidratante. El azufre forma además varios oxianiones, como los iones SO_3^{2-} (sulfito), SO_4^{2-} (sulfato) y $S_2O_3^{2-}$ (tiosulfato). El azufre se encuentra combinado con muchos metales como el sulfuro, en donde el azufre tiene un estado de oxidación -2. Con frecuencia estos compuestos reaccionan con ácidos para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual tiene un olor a huevo podrido.

Secciones 22.7 y 22.8 El nitrógeno se encuentra en la atmósfera como moléculas de N_2. El nitrógeno molecular es químicamente muy estable debido al fuerte enlace $N{\equiv}N$. El nitrógeno molecular se puede convertir en amoniaco mediante el proceso Haber. Una vez que se produce el amoniaco, se puede convertir en un gran número de compuestos que exhiben estados de oxidación de nitrógeno que van de -3 a $+5$. La conversión industrial más importante del amoniaco es el **proceso Ostwald**, en el cual el amoniaco se oxida en ácido nítrico (HNO_3). El nitrógeno tiene tres óxidos importantes: óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). El ácido nitroso (HNO_2) es un ácido débil; su base conjugada es el ion nitrito (NO_2^-). Otro compuesto importante del nitrógeno es la hidracina (N_2H_4).

El fósforo es el más importante de los elementos restantes del grupo 5A. Se presenta en la naturaleza en los minerales de fosfato. El fósforo tiene varios alótropos, como el fósforo blanco, el cual consiste en un tetraedro de P_4. En la reacción con los halógenos, el fósforo forma trihalogenuros (PX_3) y pentahalogenuros (PX_5). Estos compuestos experimentan hidrólisis para producir un oxiácido de fósforo y HX. El fósforo forma dos óxidos, P_4O_6 y P_4O_{10}. Sus ácidos correspondientes, el ácido fosforoso y el ácido fosfórico experimentan **reacciones de condensación** al calentarse. Los compuestos de fósforo son importantes en bioquímica y como fertilizantes.

Secciones 22.9 y 22.10 Entre los alótropos del carbono se encuentran el diamante, grafito y buckminsterfullereno (de la familia de compuestos del fullereno). Los nanotubos de carbono son una forma menos definida de carbono relacionada con los fullerenos. Las formas amorfas del carbono incluyen el **carbón vegetal** y el **negro de carbón**. El carbono forma dos óxidos comunes, CO y CO_2. Las disoluciones acuosas de CO_2 producen el ácido carbónico (H_2CO_3) el cual es un ácido diprótico débil, que es el ácido que da origen a las sales de hidrogenocarbonato y carbonato. Los compuestos binarios del carbono se llaman **carburos**. Los carburos pueden ser iónicos, intersticiales o covalentes. El carburo de calcio (CaC_2) contiene el ion acetiluro(C_2^{2-}) fuertemente básico, el cual reacciona con agua para formar acetileno. Otros importantes compuestos inorgánicos del carbono incluyen al cianuro de hidrógeno (HCN) y disulfuro de carbono (CS_2).

Los demás elementos del grupo 4A muestran una gran diversidad en sus propiedades físicas y químicas. El silicio, el segundo elemento más abundante, es un semiconductor. Éste reacciona con Cl_2 para formar $SiCl_4$, un líquido a temperatura ambiente. El silicio forma enlaces Si—O fuertes y por lo tanto se presenta en diversos minerales de silicato. Los **silicatos** constan de tetraedros de SiO_4, enlazados entre sí a sus vértices para formar cadenas, láminas o estructuras tridimensionales. El silicato tridimensional más común es el cuarzo (SiO_2). El **vidrio** es una forma (no cristalina) amorfa del SiO_2. Los silicones contienen cadenas O—Si—O con grupos orgánicos unidos a los átomos de Si. Al igual que el silicio, el germanio es un metaloide; el estaño y el plomo son metálicos.

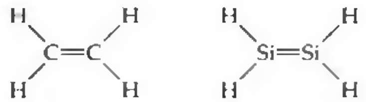
Sección 22.11 El boro es el único elemento del grupo 3A que es un no metal. Forma una variedad de compuestos con el hidrógeno llamados hidruros de boro, o **boranos**. El diborano (B_2H_6) tiene una estructura inusual con dos átomos de hidrógeno que actúan como puente entre los dos átomos de boro. Los boranos reaccionan con oxígeno para formar óxido bórico (B_2O_3), en el cual el boro tiene un estado de oxidación $+3$. El óxido bórico es el anhídrido del ácido bórico (H_3BO_3). El ácido bórico puede experimentar con facilidad reacciones de condensación.

HABILIDADES CLAVE

- Utilizar las tendencias periódicas para explicar las diferencias básicas entre los elementos de un grupo o un periodo.
- Explicar las formas en las que el primer elemento de un grupo difiere de sus elementos siguientes en el grupo.
- Determinar las configuraciones electrónicas, los números de oxidación y las formas moleculares.
- Conocer las fuentes de los no metales comunes, la manera de obtenerlos y cómo se utilizan.
- Comprender cómo los ácidos fosfórico y fosforoso experimentan reacciones de condensación.
- Explicar la forma en que los enlaces y las estructuras de los silicatos se relacionan con sus fórmulas y propiedades químicas.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

22.1 Una de estas estructuras es un compuesto inestable; el otro no lo es. Identifique el compuesto estable y explique por qué es estable. Explique por qué el otro compuesto no es estable. [Sección 22.1]

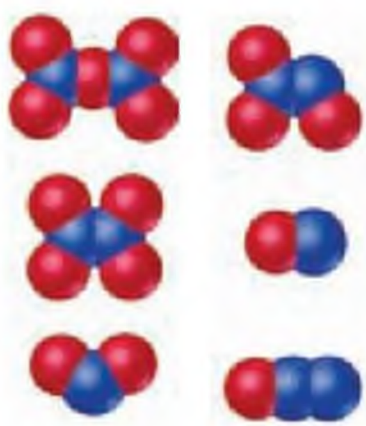


22.2 **(a)** Identifique el *tipo* de reacción química que representa el diagrama de abajo. **(b)** Coloque las cargas apropiadas sobre las especies químicas en ambos lados de la ecuación. **(c)** Escriba la ecuación química para la reacción. [Sección 22.1]

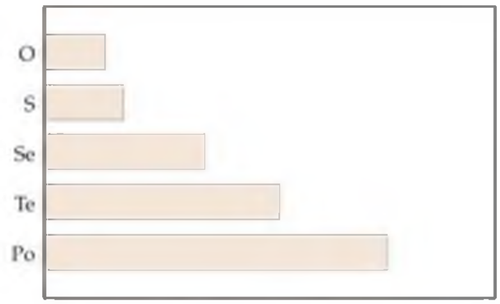
22.3 ¿Cuáles de las siguientes especies químicas (podría existir más de una) son más susceptibles de tener la estructura que aparece abajo: **(a)** XeF_4, **(b)** BrF_4^+, **(c)** SiF_4, **(d)** $TeCl_4$, **(e)** $HClO_4$? Los colores que aparecen no reflejan la identidad de ningún elemento. [Secciones 22.3, 22.4, 22.6 y 22.10]

22.4 Dibuje un perfil de energía para la reacción que aparece en la ecuación 22.24, asumiendo que la barrera de disociación del $O_3(g)$ es 115 kJ. [Sección 22.5]

22.5 Escriba la fórmula molecular y la estructura de Lewis para cada uno de los siguientes óxidos de nitrógeno: [Sección 22.7]



22.6 ¿Qué propiedad de los elementos del grupo 6A podría ser la que aparece representada en la siguiente gráfica: **(a)** electronegatividad, **(b)** primera energía de ionización, **(c)** densidad, **(d)** entalpía del enlace sencillo X—X, **(e)** afinidad electrónica? Explique su respuesta. [Secciones 22.5 y 22.6]

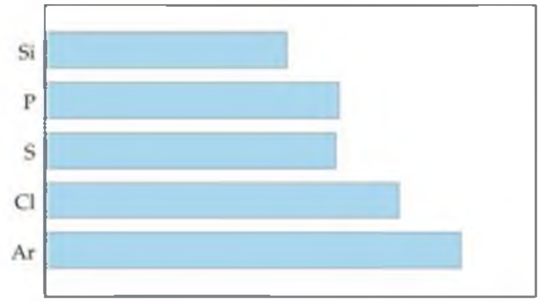


22.7 Los radios atómicos y iónicos de los primeros tres elementos del grupo 6A son

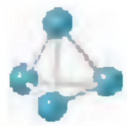
Radio atómico (pm)   Radio iónico (pm)

(a) Explique por qué el radio atómico aumenta al desplazarse hacia abajo del grupo. **(b)** Explique por qué los radios iónicos son mayores que los radios atómicos. **(c)** ¿Cuál de los tres aniones esperaría que fuera la base más fuerte en agua? Explique su respuesta. [Secciones 22.5 y 22.6]

22.8 ¿Qué propiedad de los elementos no metálicos del tercer periodo están representados en la gráfica que aparece a continuación: **(a)** primera energía de ionización, **(b)** radio atómico, **(c)** electronegatividad, **(d)** punto de fusión, **(e)** entalpía del enlace sencillo X—X? Explique tanto su elección como el motivo por el cual las demás opciones serían incorrectas. [Secciones 22.3, 22.4, 22.6, 22.8 y 22.10]



22.9 A continuación aparecen las estructuras del fósforo blanco y el rojo. Explique, mediante estos modelos estructurales, por qué el fósforo blanco es mucho más reactivo que el fósforo rojo. [Sección 22.8]



Fósforo blanco

Fósforo rojo

22.10 **(a)** Represente las estructuras de Lewis para al menos cuatro especies químicas que tengan la fórmula general:

$$[:X{\equiv}Y:]^{n}$$

donde X y Y pueden ser iguales o diferentes, y n puede tener cualquier valor de +1 a −2. **(b)** ¿Cuál de los compuestos tiene más probabilidad de ser la base de Brønsted-Lowry más fuerte? Explique su respuesta. [Secciones 22.1, 22.7 y 22.9]

EJERCICIOS

Tendencias periódicas y reacciones químicas

22.11 Identifique cada uno de los siguientes elementos como metal, no metal o metaloide: **(a)** fósforo, **(b)** estroncio, **(c)** manganeso, **(d)** selenio, **(e)** rodio, **(f)** criptón.

22.12 Identifique cada uno de los siguientes elementos como metal, no metal o metaloide: **(a)** galio, **(b)** molibdeno, **(c)** telurio, **(d)** arsénico, **(e)** xenón, **(f)** cadmio.

22.13 Considere los elementos O, Ba, Co, Be, Br y Se. A partir de esta lista seleccione el elemento que **(a)** es el más electronegativo, **(b)** exhibe un estado de oxidación máximo de +7, **(c)** pierde un electrón con más facilidad, **(d)** forma enlaces π con más facilidad, **(e)** es un metal de transición.

22.14 Considere los elementos Li, K, Cl, C, Ne y Ar. A partir de esta lista seleccione el elemento que **(a)** es más electronegativo, **(b)** tiene el carácter metálico más grande, **(c)** forma un ion positivo con más facilidad, **(d)** tiene el radio atómico más pequeño, **(e)** forma enlaces π con mayor facilidad.

22.15 Explique las siguientes observaciones: **(a)** El compuesto fluoruro más grande formado por el nitrógeno es el NF_3, mientras que el fósforo forma fácilmente PF_5. **(b)** Aunque el CO es un compuesto muy conocido, el SiO no existe bajo condiciones ordinarias. **(c)** El AsH_3 es un agente reductor más fuerte que el NH_3.

22.16 Explique las siguientes observaciones: **(a)** El HNO_3 es un agente oxidante más fuerte que el H_3PO_4. **(b)** El silicio puede formar un ion con seis átomos de flúor, SiF_6^{2-}, mientras que el carbono es capaz de enlazarse con un máximo de cuatro, CF_4. **(c)** Existen tres compuestos formados por carbono e hidrógeno que contienen dos átomos de carbono cada uno (C_2H_2, C_2H_4, y C_2H_6), mientras que el silicio forma sólo un compuesto análogo (Si_2H_6).

22.17 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

(a) $Mg_3N_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(b) $C_3H_7OH(l) + O_2(g) \longrightarrow$

(c) $MnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta}$

(d) $AlP(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(e) $Na_2S(s) + HCl(ac) \longrightarrow$

22.18 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

(a) $NaOCH_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(b) $CuO(s) + HNO_3(ac) \longrightarrow$

(c) $WO_3(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta}$

(d) $NH_2OH(l) + O_2(g) \longrightarrow$

(e) $Al_4C_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

Hidrógeno, los gases nobles y los halógenos

22.19 **(a)** Escriba los nombres y los símbolos químicos de los tres isótopos del hidrógeno. **(b)** Mencione los isótopos en orden decreciente de abundancia natural.

22.20 ¿Cuál isótopo del hidrógeno es radiactivo? Escriba la ecuación nuclear para la desintegración radiactiva de este isótopo.

22.21 Mencione una razón por la cual el hidrógeno se puede colocar junto con los elementos del grupo 1A de la tabla periódica.

22.22 ¿Por qué las propiedades del hidrógeno son diferentes a las de los elementos de los grupos 1A o 7A?

22.23 Escriba la ecuación balanceada para la preparación de H_2 mediante **(a)** Mg y un ácido, **(b)** carbono y vapor de agua, **(c)** metano y vapor de agua.

22.24 Mencione **(a)** tres medios comerciales para producir H_2, **(b)** tres usos industriales del H_2.

22.25 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
(a) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $Fe(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow$
(c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow$
(d) $Na(l) + H_2(g) \longrightarrow$
(e) $PbO(s) + H_2(g) \longrightarrow$

22.26 Escriba las ecuaciones balanceadas para cada una de las siguientes reacciones (algunas de éstas son análogas a las reacciones que aparecen en el capítulo). **(a)** El aluminio metálico reacciona con ácido para formar hidrógeno gaseoso. **(b)** El vapor de agua reacciona con magnesio metálico para obtener óxido de magnesio e hidrógeno. **(c)** El óxido de manganeso(IV) se reduce a óxido de manganeso(II) mediante hidrógeno gaseoso. **(d)** El hidruro de calcio reacciona con agua para generar hidrógeno gaseoso.

22.27 Identifique los siguientes hidruros como iónicos, metálicos o moleculares: **(a)** BaH_2, **(b)** H_2Te, **(c)** $TiH_{1.7}$.

22.28 Identifique los siguientes hidruros como iónicos, metálicos o moleculares: **(a)** B_2H_6, **(b)** RbH, **(c)** Th_4H_{15}.

22.29 Describa dos características del hidrógeno que lo hagan favorable para utilizarlo como una fuente general de energía en vehículos.

22.30 ¿Es posible que el hidrógeno fuera una buena base para una economía de combustible si las únicas fuentes disponibles fuesen el craqueo del gas natural y la conversión del etanol a partir de grano? Explique su respuesta.

22.31 ¿Por qué el xenón forma compuestos estables con el flúor, mientras que el argón no lo hace?

22.32 ¿Por qué existen tan pocos compuestos con gases nobles?

22.33 Escriba la formula química para cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del halógeno o del átomo de gas noble en cada uno: **(a)** ion clorato, **(b)** ácido yodhídrico, **(c)** tricloruro de yodo, **(d)** hipoclorito de sodio, **(e)** ácido perclórico, **(f)** tetrafluoruro de xenón.

22.34 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes, e indique el estado de oxidación del halógeno o del átomo de gas noble en cada caso, **(a)** hipobromito de calcio, **(b)** ácido brómico, **(c)** trióxido de xenón, **(d)** ion perclorato, **(e)** ácido yodoso, **(f)** pentafluoruro de yodo.

22.35 Identifique los siguientes compuestos: **(a)** $Fe(ClO_3)_3$, **(b)** $HClO_2$, **(c)** XeF_6, **(d)** BrF_5, **(e)** $XeOF_4$, **(f)** HIO_3 (identificado como un ácido).

22.36 Identifique los siguientes compuestos **(a)** $KClO_3$, **(b)** $Ca(IO_3)_2$, **(c)** $AlCl_3$, **(d)** $HbrO_3$, **(e)** H_5IO_6, **(f)** XeF_4.

22.37 Explique cada una de las siguientes observaciones: **(a)** A temperatura ambiente el I_2 es un sólido, el Br_2 es un líquido, y el Cl_2 y F_2 son gases. **(b)** El F_2 no puede prepararse mediante la oxidación electrolítica de las disoluciones acuosas de F^-. **(c)** El punto de ebullición del HF es mucho más alto que los de otros halogenuros de hidrógeno. **(d)** Los halógenos disminuyen su poder de oxidación en el orden $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

22.38 Explique las siguientes observaciones: **(a)** para un estado de oxidación dado, la fuerza ácida del oxiácido en una disolución acuosa disminuye en el orden cloro > bromo > yodo. **(b)** El ácido fluorhídrico no se puede almacenar en botellas de vidrio. **(c)** El HI no se puede preparar mediante el tratamiento de NaI con ácido sulfúrico. **(d)** El interhalógeno ICl_3 es conocido, pero el $BrCl_3$ no lo es.

[22.39] El perclorato de amonio sigue siendo un contaminante importante del suelo y de los suministros de agua, aun después de décadas de haber llegado al ambiente. ¿Qué puede concluir con respecto a la estabilidad del anión perclorato?, ¿qué característica de la estructura del anión podría promover esta gran estabilidad, aun cuando el perclorato es un agente oxidante fuerte?

[22.40] Eliminar el perclorato de los suministros de agua es difícil. Sin embargo, los microorganismos presentes de manera natural son capaces de destruir el perclorato de una disolución en minutos. ¿Cuál cree que es el tipo de reacción que ocurre en los microorganismos, y cuál sería su predicción respecto al destino del ion perclorato en la reacción?

El oxígeno y los elementos del grupo 6A

22.41 **(a)** Mencione tres usos industriales del O_2. **(b)** Mencione dos usos industriales del O_3.

22.42 Represente la estructura de Lewis del ozono. Explique por qué el enlace O—O (1.28 Å) es más largo en el ozono que en el O_2 (1.21 Å).

22.43 Escriba la ecuación balanceada de cada una de las siguientes reacciones. **(a)** Al calentarse el óxido de mercurio(II), se descompone para formar O_2 y metal mercurio. **(b)** Cuando el nitrato de cobre(II) se calienta mucho, se descompone para formar óxido de cobre(II), dióxido de nitrógeno y oxígeno. **(c)** El sulfuro de plomo(II), $PbS(s)$ reacciona con ozono para formar $PbSO_4(s)$ y $O_2(g)$. **(d)** Cuando se calienta en el aire, $ZnS(s)$ se convierte en ZnO. **(e)** El peróxido de potasio reacciona con $CO_2(g)$ para generar carbonato de potasio y O_2.

22.44 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
(a) $CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $Al_2O_3(s) + H^+(ac) \longrightarrow$
(c) $Na_2O_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(d) $N_2O_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow$
(e) $KO_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(f) $NO(g) + O_3(g) \longrightarrow$

22.45 Prediga si cada una de los siguientes óxidos es ácido, básico, anfótero o neutro: **(a)** NO_2, **(b)** CO_2, **(c)** Al_2O_3, CaO.

22.46 Seleccione el miembro más ácido de cada uno de los pares siguientes: **(a)** Mn_2O_7 y MnO_2, **(b)** SnO y SnO_2, **(c)** SO_2 y SO_3, **(d)** SiO_2 y SO_2, **(e)** Ga_2O_3 y In_2O_3, **(f)** SO_2 y SeO_2.

22.47 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación de cada uno de los elementos del grupo 6A: **(a)** ácido selenoso, **(b)** sulfito ácido de potasio, **(c)** telururo de hidrógeno, **(d)** disulfuro de carbono, **(e)** sulfato de calcio.

22.48 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación de cada elemento del grupo 6A: **(a)** tetracloruro de azufre, **(b)** trióxido de selenio, **(c)** tiosulfato de sodio, **(d)** sulfuro de hidrógeno, **(e)** ácido sulfúrico.

22.49 En una disolución acuosa, el sulfuro de hidrógeno reduce al **(a)** Fe^{3+} a Fe^{2+}, **(b)** Br_2 a Br^-, **(c)** MnO_4^- a Mn^{2+}, **(d)** HNO_3 a NO_3. En todos los casos, bajo condiciones apropiadas, el producto es azufre elemental. Escriba la ecuación iónica neta balanceada para cada reacción.

22.50 Una disolución acuosa de SO_2 reduce **(a)** $KMnO_4$ acuoso a $MnSO_4(ac)$, **(b)** $K_2Cr_2O_7$ acuoso ácido a Cr^{3+} acuoso, **(c)** $Hg_2(NO_3)_2$ acuoso a mercurio metálico. Escriba las ecuaciones balanceadas para estas reacciones.

22.51 Escriba la estructura de Lewis para cada una de las siguientes especies químicas e indique la estructura de cada una: **(a)** SeO_3^{2-}; **(b)** S_2Cl_2; **(c)** ácido clorosulfónico, HSO_3Cl (el cloro está enlazado al oxígeno).

22.52 El ion SF_3^- se forma cuando el $SF_4(g)$ reacciona con sales de fluoruro que contienen cationes grandes, tales como $CsF(s)$. Represente las estructuras de Lewis para SF_4 y SF_5^-, y prediga la estructura molecular de cada uno.

22.53 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: **(a)** El dióxido de azufre reacciona con agua. **(b)** El sulfuro de zinc sólido reacciona con ácido clorhídrico. **(c)** El azufre elemental reacciona con ion sulfito para formar tiosulfato. **(d)** El trióxido de azufre se disuelve en ácido sulfúrico.

22.54 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones (es posible que sea necesario deducir uno o más de los productos de la reacción, pero deberá ser capaz de hacer una deducción razonable basándose en el estudio de este capítulo). **(a)** El selenuro de hidrógeno se puede preparar mediante la reacción de una disolución acuosa ácida de selenuro de aluminio. **(b)** El tiosulfato de sodio se utiliza para eliminar el exceso de Cl_2 de las telas blanqueadas con cloro. El ion tiosulfato forma SO_4^{2-} y azufre elemental, mientras que el Cl_2 se reduce a Cl^-.

Nitrógeno y los elementos del grupo 5A

22.55 Escriba la fórmula química de cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del nitrógeno en cada uno: **(a)** nitrito de sodio, **(b)** amoniaco, **(c)** óxido nitroso, **(d)** cianuro de sodio, **(e)** ácido nítrico, **(f)** dióxido de nitrógeno.

22.56 Escriba la fórmula química para cada uno de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del nitrógeno en cada uno: **(a)** óxido nítrico, **(b)** hidracina, **(c)** cianuro de potasio, **(d)** nitrito de sodio, **(e)** cloruro de amonio, **(f)** nitruro de litio.

22.57 Escriba la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies químicas y describa su geometría: **(a)** HNO_2, **(b)** N_3^-, **(c)** $N_2H_5^+$, **(d)** NO_3^-.

22.58 Escriba la estructura de Lewis de cada una de las siguientes especies químicas y describa su geometría: **(a)** NH_4^+, **(b)** NO_2^-, **(c)** N_2O, **(d)** NO_2.

22.59 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:
(a) $Mg_3N_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$
(b) $NO(g) + O_2(g) \longrightarrow$
(c) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow$
(d) $NH_3(ac) + H^+(ac) \longrightarrow$
(e) $N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow$

22.60 Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de las siguientes reacciones: **(a)** El ácido nítrico diluido reacciona con zinc metálico y forma óxido nitroso. **(b)** El ácido nítrico concentrado reacciona con azufre y forma dióxido de nitrógeno. **(c)** El ácido nítrico concentrado oxida al dióxido de azufre y forma óxido nítrico. **(d)** La hidracina se quema en presencia de flúor gaseoso en exceso, y forma NF_3. **(e)** La hidracina reduce CrO_4^{2-} a $Cr(OH)_4^-$ en una base (la hidracina se oxida a N_2).

22.61 Escriba las medias reacciones balanceadas para **(a)** la oxidación de ácido nitroso a ion nitrato en disolución ácida, **(b)** la oxidación de N_2 a N_2O en disolución ácida.

22.62 Escriba las medias reacciones balanceadas completas para **(a)** la reducción del ion nitrato a NO en disolución ácida, **(b)** la oxidación de HNO_2 a NO_2 en disolución ácida.

22.63 Escriba una fórmula molecular para cada compuesto e indique el estado de oxidación de los elementos del grupo 5A en cada fórmula: **(a)** ácido fosforoso, **(b)** ácido pirofosfórico, **(c)** tricloruro de antimonio, **(d)** arsenuro de magnesio, **(e)** pentóxido de difósforo.

22.64 Escriba la fórmula química de cada compuesto o ion e indique el estado de oxidación de los elementos del grupo 5A en cada fórmula: **(a)** ion fosfato, **(b)** ácido arsenoso, **(c)** sulfuro de antimonio(III), **(d)** fosfato diácido de calcio, **(e)** fosfuro de potasio.

22.65 Explique las siguientes observaciones: **(a)** El fósforo forma un pentacloruro, pero el nitrógeno no. **(b)** El H_3PO_2 es un ácido monoprótico. **(c)** Se pueden formar sales de fosfonio, tales como PH_4Cl, bajo condiciones anhidras, pero no se pueden formar mediante disoluciones acuosas. **(d)** El fósforo blanco es extremadamente reactivo.

22.66 Explique las siguientes observaciones: **(a)** el H_3PO_3 es un ácido diprótico. **(b)** El ácido nítrico es un ácido fuerte, mientras que el ácido fosfórico es un ácido débil. **(c)** La roca de fosfato no es eficaz como un fertilizante fosfatado. **(d)** El fósforo no existe como molécula diatómica a temperatura ambiente, pero el nitrógeno sí. **(d)** Las disoluciones de Na_3PO_4 son demasiado básicas.

22.67 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: **(a)** preparación de fósforo blanco a partir de fosfato de calcio, **(b)** hidrólisis de PBr_3, **(c)** reducción de PBr_3 a P_4 en fase gaseosa, mediante H_2.

22.68 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: **(a)** hidrólisis de PCl_5, **(b)** deshidratación de ácido fosfórico (también llamado ácido ortofosfórico) para formar ácido pirofosfórico, **(c)** reacción de P_4O_{10} con agua.

El carbono, los demás elementos del grupo 4A y el boro

22.69 Dé la fórmula química para el **(a)** ácido cianhídrico, **(b)** tetracarbonilo de níquel, **(c)** bicarbonato de bario, **(d)** acetiluro de calcio.

22.70 Escriba la reacción química para el **(a)** ácido carbónico, **(b)** cianuro de sodio, **(c)** carbonato ácido de potasio, **(d)** acetileno.

22.71 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

(a) $ZnCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$

(b) $BaC_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(c) $C_2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$

(d) $CS_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$

(e) $Ca(CN)_2(s) + HBr(ac) \longrightarrow$

22.72 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

(a) $CO_2(g) + OH^-(ac) \longrightarrow$

(b) $NaHCO_3(s) + H^+(ac) \longrightarrow$

(c) $CaO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta}$

(d) $C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta}$

(e) $CuO(s) + CO(g) \longrightarrow$

22.73 Escriba la ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: **(a)** El cianuro de hidrógeno se fabrica comercialmente mediante el paso de una mezcla de metano, amoniaco y aire sobre un catalizador a 800 °C. El agua es un producto secundario de la reacción. **(b)** El bicarbonato de sodio reacciona con ácido para producir dióxido de carbono gaseoso. **(c)** Cuando el carbonato de bario reacciona en el aire con dióxido de azufre, se forma sulfato de bario y dióxido de carbono.

22.74 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: **(a)** Quemar magnesio metálico en una atmósfera con dióxido de carbono reduce el CO_2 a carbono. **(b)** En la fotosíntesis, la energía solar se utiliza para producir glucosa ($C_6H_{12}O_6$) y O_2 a partir de dióxido de carbono y agua. **(c)** Cuando las sales carbonatadas se disuelven en agua, producen disoluciones básicas.

22.75 Escriba las fórmulas para los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación para cada uno de los elementos del grupo 4A o del boro en: **(a)** ácido bórico, **(b)** tetrabromuro de siliciio, **(c)** cloruro de plomo(II), **(d)** tetraborato de sodio decahidratado (bórax), **(e)** óxido bórico.

22.76 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos e indique el estado de oxidación del elemento del grupo 4A o del boro en cada una: **(a)** dióxido de silicio, **(b)** tetracloruro de germanio, **(c)** borohidruro de sodio, **(d)** cloruro estañoso, **(e)** diborano.

22.77 Seleccione el miembro del grupo 4A que mejor se ajuste a cada descripción: **(a)** tiene la primera energía de ionización más baja, **(b)** se encuentra en estados de oxidación que van de −4 a +4, **(c)** es el más abundante en la corteza terrestre.

22.78 Seleccione el miembro del grupo 4A que mejor se ajuste a cada descripción: **(a)** forma las cadenas de mayor extensión, **(b)** forma el óxido más básico, **(c)** es un metaloide que puede formar iones 2+.

22.79 **(a)** ¿Cuál es la geometría característica alrededor del silicio en todos los minerales de silicato? **(b)** El ácido metasilícico tiene la fórmula H_2SiO_3. ¿Cuál de las estructuras que aparecen en la figura 22.46 esperaría que tuviera este ácido?

22.80 Se conocen dos aniones silicato en los que el enlace de los tetraedros forma un anillo cerrado. Uno de estos aniones silicato cíclicos contiene tres tetraedros de silicato, enlazados en un anillo. Los otros contienen seis tetraedros de silicato. **(a)** Esquematice estos aniones de silicato cíclicos. **(b)** Determine la fórmula y carga de cada uno de los aniones.

22.81 **(a)** ¿En qué difiere la estructura del diborano (B_2H_6) de la del etano (C_2H_6)? **(b)** Utilizando los conceptos explicados en el capítulo 8, explique por qué el diborano adopta la geometría que tiene. **(c)** ¿Qué significa la afirmación de que los átomos de hidrógeno en el diborano se describen como hidrúricos?

22.82 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: **(a)** El diborano reacciona con agua para formar ácido bórico e hidrógeno molecular. **(b)** Después de calentarlo, el ácido bórico experimenta una reacción de condensación para formar ácido tetrabórico. **(c)** El óxido de boro se disuelve en agua para producir una disolución de ácido bórico.

EJERCICIOS ADICIONALES

22.83 Con sus propias palabras defina los siguientes términos: **(a)** alótropo, **(b)** desproporción, **(c)** interhalógeno, **(d)** anhídrido ácido, **(e)** reacción de condensación.

22.84 Partiendo del D_2O, sugiera preparaciones de **(a)** ND_3, **(b)** D_2SO_4, **(c)** $NaOD$, **(d)** DNO_3, **(e)** C_2D_2, **(f)** DCN.

22.85 Aunque los iones ClO_4^- y IO_4^- se conocen desde hace mucho, el BrO_4^- no se sintetizó sino hasta 1965. El ion fue sintetizado mediante la oxidación del ion bromato con difluoruro de xenón, lo que produjo xenón, ácido fluorhídrico y el ion perbromato. Escriba la ecuación balanceada para esta reacción.

22.86 Escriba una ecuación balanceada para la reacción de cada uno de los siguientes compuestos con agua: **(a)** $SO_2(g)$, **(b)** $Cl_2O_7(g)$, **(c)** $Na_2O_2(s)$, **(d)** $BaC_2(s)$, **(e)** $RbO_2(s)$, **(f)** $Mg_3N_2(s)$, **(g)** $NaH(s)$.

22.87 ¿Cuál es el anhídrido de cada uno de los siguientes ácidos: **(a)** H_2SO_4, **(b)** $HClO_3$, **(c)** HNO_2, **(d)** H_2CO_3, **(e)** H_3PO_4?

22.88 Explique por qué el SO_2 puede utilizarse como agente reductor, pero el SO_3 no.

22.89 Una planta de ácido sulfúrico produce una cantidad considerable de calor. Este calor se utiliza para generar electricidad, lo cual ayuda a reducir costos de operación. La síntesis de H_2SO_4 consiste en tres procesos químicos

principales: (1) la oxidación de S a SO_2, (2) la oxidación de SO_2 a SO_3, (3) la disolución de SO_3 en H_2SO_4 y su reacción con agua para formar H_2SO_4. Si el tercer proceso produce 130 kJ/mol, ¿cuánto calor se produce al preparar un mol de H_2SO_4 a partir de un mol de S?, ¿cuánto calor se produce al preparar una tonelada de H_2SO_4?

22.90 **(a)** ¿Cuál es el estado de oxidación del P en el PO_4^{3-} y del N en el NO_3^-? **(b)** ¿Por qué el N no forma un ion NO_4^{3-} estable, análogo al que forma el P?

22.91 **(a)** Las moléculas P_4, P_4O_6 y P_4O_{10} tienen una característica estructural común de cuatro átomos de P acomodados en un tetraedro (Figuras 22.32 y 22.34). ¿Esto significa que el enlace entre los átomos de P es el mismo en todos estos casos? Explique su respuesta. **(b)** El trimetafosfato de sodio ($Na_3P_3O_9$) y el tetrametafosfato de sodio ($Na_4P_4O_{12}$) se utilizan como agentes ablandadores de agua. Éstos contienen iones cíclicos $P_3O_9^{3-}$ y $P_4O_{12}^{4-}$, respectivamente. Proponga estructuras razonables para estos iones.

22.92 El silicio tiene una capacidad limitada para formar estructuras lineales enlazadas, Si—Si, parecidas a las formadas por el carbono. **(a)** Prediga la fórmula molecular de un anhídrido de silicio que contenga una cadena de tres átomos de silicio. **(b)** Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre el oxígeno y el compuesto que predijo en el inciso (a).

22.93 El germanio ultrapuro, al igual que el silicio, se utiliza en los semiconductores. El germanio de pureza "ordinaria" se prepara mediante la reducción a alta temperatura del GeO_2 con carbono. El Ge se convierte en $GeCl_4$ por el tratamiento con Cl_2 y luego purificado mediante destilación; el $GeCl_4$ luego es hidrolizado en agua a GeO_2 y reducido a la forma elemental con H_2. Después el elemento se refina por zonas. Escriba una ecuación química balanceada para cada una de las transformaciones químicas en el transcurso de la formación de Ge ultrapuro a partir de GeO_2.

22.94 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

(a) $MnO_4^-(ac) + H_2O_2(ac) + H^+(ac) \longrightarrow$

(b) $Fe^{2+}(ac) + H_2O_2(ac) \longrightarrow$

(c) $I^-(ac) + H_2O_2(ac) + H^+(ac) \longrightarrow$

(d) $Cu(s) + H_2O_2(ac) + H^+(ac) \longrightarrow$

(e) $I^-(ac) + O_3(g) \longrightarrow I_2(s) + O_2(g) + OH^-(ac)$

22.95 El peróxido de hidrógeno es capaz de oxidar **(a)** hidrocina a N_2 y H_2O, **(b)** SO_2 a SO_4^{2-}, **(c)** NO_2^- a NO_3^-, **(d)** $H_2S(g)$ a $S(s)$, **(e)** Fe^{2+} a Fe^{3+}. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para cada una de estas reacciones redox.

22.96 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

(a) $Li_3N(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(b) $NH_3(ac) + H_2O(l) \longrightarrow$

(c) $NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow$

(d) $NH_3(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{catalizador}}$

(e) $H_2CO_3(ac) \xrightarrow{\Delta}$

(f) $Ni(s) + CO(g) \longrightarrow$

(h) $CS_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$

(i) $CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow$

(j) $CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{\Delta}$

(k) $LiH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

(l) $Fe_2O_3(s) + 3\,H_2(g) \longrightarrow$

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

22.97 **(a)** ¿Cuántos gramos de H_2 pueden almacenarse en 10.0 lb de la aleación FeTi si se forma el hidruro $FeTiH_2$? **(b)** ¿Qué volumen ocupa esta cantidad de H_2 bajo condiciones de TPS?

[22.98] Utilizando los datos termoquímicos de la tabla 22.1 y del apéndice C, calcule las entalpías de enlace promedio Xe-F en XeF_2, XeF_4 y XeF_6, respectivamente. ¿Cuál es la importancia de la tendencia de estas cantidades?

22.99 El hidrógeno gaseoso tiene un valor combustible mayor que el gas natural en base masa, pero no en base volumen. Entonces, el hidrógeno no puede competir con el gas natural como un combustible que pueda transportarse largas distancias a través de tuberías. Calcule los calores de combustión del H_2 y el CH_4 (el principal componente del gas natural) **(a)** por mol de cada uno, **(b)** por gramo de cada uno, **(c)** por metro cúbico de cada uno a TPS. Suponga que el $H_2O(l)$ es un producto.

22.100 La solubilidad del Cl_2 en 100 g de agua a TPS es 310 cm^3. Suponga que esta cantidad de Cl_2 se disuelve y equilibra de la siguiente forma:

$$Cl_2(ac) + H_2O \rightleftharpoons Cl^-(ac) + HClO(ac) + H^+(ac)$$

Si la constante de equilibrio para esta reacción es 4.7×10^{-4}, calcule la concentración de equilibrio del HClO formado.

[22.101] Cuando el perclorato de amonio se descompone térmicamente, los productos de la reacción son $N_2(g)$, $O_2(g)$, $H_2O(g)$ y $HCl(g)$. **(a)** Escriba una ecuación balanceada para la reacción. [*Sugerencia*: podría resultarle más fácil utilizar coeficientes fraccionarios para los productos]. **(b)** Calcule el cambio de entalpía de la reacción por mol de NH_4ClO_4. La entalpía de formación estándar del $NH_4ClO_4(s)$ es -295.8 kJ. **(c)** Cuando el $NH_4ClO_4(s)$ se emplea en cohetes impulsores de combustible sólido, éste se empaca con aluminio en polvo. Dada la elevada temperatura necesaria para la descomposición del $NH_4ClO_4(s)$ y los productos de la reacción, ¿qué función desempeña el aluminio?

22.102 El oxígeno disuelto presente en cualquier calentador de vapor de alta temperatura y altamente presurizado, puede ser demasiado corrosivo para sus partes metálicas. Es posible añadir hidracina, la cual es miscible en agua por completo, para eliminar oxígeno mediante la reacción con esta para formar nitrógeno y agua. **(a)** Escriba la reacción balanceada para la reacción entre hidracina y oxígeno gaseosos. **(b)** Calcule el cambio de entalpía que acompaña a esta reacción. **(c)** El oxígeno del aire se disuelve en agua hasta un grado de 9.1 ppm a 20 °C en el nivel del mar. ¿Cuántos gramos de hidracina se necesitan para reaccionar con todo el oxígeno en 3.0×10^4 L (el volumen de una pequeña alberca) bajo estas condiciones?

22.103 Un método propuesto para eliminar el SO_2 de los gases de combustión de las plantas de energía involucra una reacción con H_2S acuoso. El azufre elemental es el producto. **(a)** Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. **(b)** ¿Qué volumen de H_2S a 27 °C y 740 torr se requerirían para eliminar al SO_2 formado durante la combustión de 1.0 ton de carbón que contiene 3.5% de S en masa? **(c)** ¿Qué masa de azufre elemental se produce? Suponga que todas las reacciones son 100% eficientes.

22.104 La concentración máxima permitida para el $H_2S(g)$ en el aire es 20 mg por kilogramo de aire (20 ppm en masa). ¿Cuántos gramos de FeS se requerirían para que reaccionaran con ácido clorhídrico para producir esta concentración a 1.00 atm y 25 °C en una habitación promedio que mide 2.7 × 4.3 × 4.3 m? (Bajo estas condiciones, la masa molar promedio del aire es 29.0 g/mol).

22.105 Los calores de formación estándar del $H_2O(g)$, $H_2S(g)$, $H_2Se(g)$ y $H_2Te(g)$ son −241.8, −20.17, +29.7 y +99.6 kJ/mol, respectivamente. Las entalpías necesarias para convertir los elementos en sus estados estándar en un mol de átomos gaseosos son 248, 277, 227 y 197 kJ/mol de átomos de O, S, Se y Te, respectivamente. La entalpía para la disociación de H_2 es 436 kJ/mol. Calcule las entalpías de enlace promedio de H—O, H—S, H—Se y H—Te, y comente su tendencia.

22.106 El siliciuro de manganeso tiene la fórmula empírica MnSi y funde a 1280 °C. Es insoluble en agua, pero se disuelve en HF acuoso. **(a)** ¿Qué tipo de compuesto espera que sea el MnSi, en términos de la tabla 11.7? **(b)** Escriba una ecuación química balanceada probable para la reacción de MnSi con HF acuoso concentrado.

22.107 La hidracina se ha empleado como un agente reductor de metales. Utilizando los potenciales de reducción estándar, prediga si los siguientes metales pueden reducirse al estado metálico por medio de la hidracina bajo condiciones estándar en disolución ácida: **(a)** Fe^{2+}, **(b)** Sn^{2+}, **(c)** Cu^{2+}, **(d)** Ag^+, **(e)** Cr^{3+}.

22.108 Tanto la dimetilhidracina, $(CH_3)_2NNH_2$, como la metilhidracina, CH_3NHNH_2, se han utilizado como combustibles para cohetes. Cuando se utiliza tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) como el oxidante, los productos son H_2O, CO_2 y N_2. Si la propulsión del cohete depende del volumen de los productos generados, ¿cuál de las hidracinas sustituidas produce mayor propulsión por gramo de masa total del combustible más oxidante? (Suponga que ambos combustibles generan la misma temperatura y que se forma $H_2O(g)$).

22.109 El carbono forma un óxido inusual e inestable conocido como subóxido de carbono, cuya fórmula es C_3O_2. El subóxido de carbono se prepara utilizando P_2O_5 para deshidratar el ácido dicarboxílico llamado ácido malónico, el cual tiene la fórmula HOOC—CH_2—COOH. **(a)** Escriba una reacción balanceada para la producción de subóxido de carbono a partir del ácido malónico. **(b)** Sugiera una estructura de Lewis para el C_3O_2. (*Sugerencia*: la estructura de Lewis del ácido malónico sugiere cuáles átomos están conectados con cuáles). **(c)** Utilizando la información de la tabla 8.5, prediga las longitudes de los enlaces C—C y C—O del C_3O_2. **(d)** Represente la estructura de Lewis de un producto que resultaría de la adición de 2 moles de H_2 a 1 mol de C_3O_2.

22.110 El nitruro de boro tiene una estructura parecida al grafito, con distancias de enlace B—N de 1.45 Å dentro de la láminas y una separación de 3.30 Å entre las láminas. A temperaturas elevadas, el BN asume una forma parecida al diamante que es casi tan dura como éste. Analice la similitud entre el BN y el carbono elemental.

CAPÍTULO 23

METALES Y METALURGIA

LAS CUERDAS DE LA GUITARRA tocadas por este músico están hechas de un centro de acero recubierto con un cable envolvente de aleación.

A CONTINUACIÓN...

23.1 Presencia de los metales y su distribución en la naturaleza
Primero explicaremos la presencia de los metales en la *litosfera* junto con una introducción a la *metalurgia*, que es la tecnología asociada con la extracción de los metales a partir de sus fuentes minerales naturales y de la preparación para su uso.

23.2 Pirometalurgia
Veremos cómo se pueden utilizar temperaturas elevadas para extraer los metales a partir de los minerales. Dichos procesos desempeñan una función muy importante en la producción de hierro y acero.

23.3 Hidrometalurgia
También veremos cómo se pueden utilizar los procesos químicos que se presentan en las disoluciones acuosas para separar los metales, en especial el oro y el aluminio.

23.4 Electrometalurgia
Investigaremos el uso de la electricidad para reducir y refinar los metales mediante la electrólisis. Aprenderemos también la importancia de este método para la producción de sodio, aluminio y cobre.

23.5 Enlace metálico
Revisaremos las propiedades físicas de los metales y luego las explicaremos en términos de dos modelos del *enlace metálico*, el modelo de mar de electrones y el modelo de orbitales moleculares.

23.6 Aleaciones
Analizaremos tres tipos diferentes de aleaciones o metales que contienen más de un elemento: aleaciones en disolución, aleaciones heterogéneas y compuestos intermetálicos.

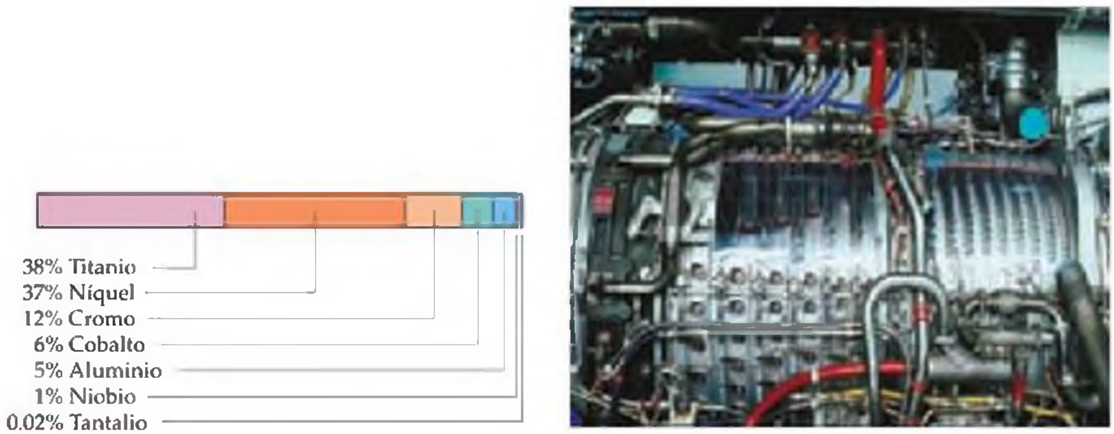
23.7 Metales de transición
Revisaremos las propiedades físicas, configuraciones electrónicas, estados de oxidación y propiedades magnéticas de los metales de transición y sus compuestos.

23.8 Química de metales de transición selectos
Para terminar, analizaremos con detalle tres metales de transición clave: cromo, hierro y cobre.

LOS METALES HAN DESEMPEÑADO UNA FUNCIÓN IMPORTANTE EN EL DESARROLLO DE LA CIVILIZACIÓN, y lo siguen haciendo. Por ejemplo, sin la contribución de la metalurgia, la música rock no existiría tal como la conocemos. Las cuerdas de la guitarra que están siendo tocadas en la fotografía que inicia este capítulo son producto de una compleja tecnología. El centro de las cuerdas está hecho de acero fundido, con una variación en su dureza y ductibilidad, según el tipo de guitarra en la que se utilizarán. El centro está cubierto por un fino *cable envolvente*, por lo general compuesto por una aleación de cobre y zinc en el caso de las guitarras acústicas, o de acero inoxidable en las guitarras eléctricas. Los músicos pueden ser muy exigentes respecto a la fabricación y modelo de las cuerdas que utilizan.

Cuando pensamos en los metales y su uso en las aplicaciones diarias, tendemos a pensar en el hierro y el aluminio, quizá también en el cromo o el níquel. Pero incluso los metales poco abundantes en la naturaleza desempeñan una función vital en la tecnología moderna. Para ilustrar esto, la figura 23.1 ▼ muestra la composición aproximada de un motor a reacción de alto rendimiento. Observe que el hierro, el más dominante en la tecnología de metales, no está presente en ningún grado.

En este capítulo explicaremos las formas químicas en las que se presentan los elementos metálicos en la naturaleza y los medios por los cuales obtenemos metales a partir de estas fuentes. También explicaremos la manera en que los metales se enlazan en los sólidos y veremos cómo se utilizan los metales y las mezclas de metales, llamadas *aleaciones*, en la tecnología moderna. Por último, analizaremos en específico las propiedades de los metales de transición. Como veremos, los metales tienen una química variada e interesante.



▲ **Figura 23.1** **Composición de un motor a reacción.** La gráfica de la izquierda muestra los elementos metálicos utilizados para fabricar un motor a reacción moderno.

23.1 PRESENCIA DE LOS METALES Y SU DISTRIBUCIÓN EN LA NATURALEZA

La parte de nuestro ambiente que constituye el suelo debajo de nuestros pies se llama **litosfera**. La litosfera proporciona la mayor parte de los materiales que utilizamos para alimentarnos, vestirnos, abrigarnos y entretenernos. Aunque en su mayor parte la Tierra es sólida, tenemos acceso a sólo una pequeña porción próxima a la superficie. Aunque el radio de la Tierra es de 6370 km, la mina más profunda penetra sólo hasta 4 km en el interior de la Tierra.

Muchos de los metales que son más útiles para nosotros no son tan abundantes en esa porción de la litosfera a la cual tenemos acceso con facilidad. Los depósitos que contienen metales en cantidades económicamente explotables se llaman **menas**. Por lo general, los compuestos o elementos propicios deben separarse de una gran cantidad de materiales no deseados y luego procesarlos químicamente para hacerlos útiles. Los costos, en términos de dinero, energía e impacto ambiental, asociado con la extracción de metales de sus menas es un tema importante para la sociedad. Con frecuencia, la presencia y distribución en la naturaleza de los depósitos *concentrados* de los metales desempeñan una función en la política internacional, ya que las naciones compiten para tener acceso a estos materiales. Los avances en la tecnología también conducen a la demanda de metales que son raros o difíciles de extraer. Como ejemplo, considere el hecho de que casi la mitad del suministro de cobalto mundial proviene de una región políticamente inestable de África (Congo y Zambia). El suministro y el precio del cobalto se han incrementado considerablemente debido a que el cobalto es un componente importante de las superaleaciones que se utilizan en los motores de los aviones (Figura 23.1), así como en los cátodos de las baterías de ion litio que dan energía a la mayoría de los dispositivos electrónicos portátiles. Por consiguiente, el precio de su teléfono celular podría depender en parte de las políticas del gobierno de Kinshasa.

Minerales

Con excepción del oro y los metales del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt), la mayoría de los elementos metálicos se encuentran en la naturaleza en forma de compuestos sólidos inorgánicos llamados **minerales**. La tabla 23.1 ▶ presenta las principales fuentes minerales de varios metales comunes, tres de los cuales aparecen en la figura 23.2 ▶. Observe que los minerales se identifican mediante nombres comunes en lugar de sus nombres químicos. Por lo general, los nombres de los minerales se basan en los lugares en donde fueron descubiertos, la persona que los descubrió, o alguna característica como el color.

Comercialmente, las fuentes más importantes de los metales son los minerales de óxidos, sulfuros y carbonatos. Los minerales de silicato son muy abundantes, pero por lo general son difíciles de concentrar y reducir. ∞∞ (Sección 22.10) Por lo tanto, la mayoría de los silicatos no son fuentes económicas de los metales.

(a) Malaquita (b) Magnetita (c) Cinabrio

▲ **Figura 23.2** **Tres minerales comunes.**

TABLA 23.1 ■ Principales fuentes minerales de algunos metales comunes

Metal	Mineral	Composición
Aluminio	Bauxita	Al_2O_3
	Gibsita	$Al(OH)_3$
Cromo	Cromita	$FeCr_2O_4$
Cobre	Calcocita	Cu_2S
	Calcopirita	$CuFeS_2$
	Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$
Hierro	Hematita	Fe_2O_3
	Magnetita	Fe_3O_4
Plomo	Galena	PbS
Manganeso	Pirolusita	MnO_2
Mercurio	Cinabrio	HgS
Molibdeno	Molibdenita	MoS_2
Estaño	Casiterita	SnO_2
Titanio	Rutilo	TiO_2
	Ilmenita	$FeTiO_3$
Zinc	Esfalerita	ZnS

Metalurgia

La **metalurgia** es la ciencia y la tecnología de la extracción de los metales de sus fuentes naturales y la preparación para su uso práctico. Por lo general implica varias etapas: (1) extracción desde los yacimientos, (2) concentración de la mena o alguna otra forma de preparación de ésta para su tratamiento posterior, (3) reducción de la mena para obtener el material libre, (4) refinamiento o purificación del metal y (5) mezcla del metal con otros elementos para modificar sus propiedades. Este último proceso produce una *aleación*, un material metálico que está compuesto de dos o más elementos (Sección 23.6).

Por lo general después de ser extraída del yacimiento, la mena se tritura y se pulveriza, y luego se trata para concentrar el material deseado. La etapa de concentración se basa en las diferencias entre las propiedades del mineral y las del material no deseado que lo acompañan, lo cual se conoce como *ganga*. Una vez que la mena se concentra, se utiliza una variedad de procesos químicos para obtener el metal en la pureza deseada. En las secciones 23.2 a 23.4 revisaremos algunos de los procesos metalúrgicos más comunes. Verá que estas técnicas dependen en gran medida de los conceptos químicos básicos explicados con anterioridad en el libro.

23.2 PIROMETALURGIA

Un gran número de procesos metalúrgicos utilizan temperaturas elevadas para modificar químicamente al mineral y por último reducirlo al metal libre. Al uso de calor para modificar o reducir el mineral se le llama **pirometalurgia** (*piro* significa "a temperatura elevada").

La **calcinación** es el calentamiento de una mena para provocar su descomposición y la eliminación de un producto volátil. El producto volátil pudiera ser, por ejemplo, CO_2 o H_2O. Con frecuencia se calcinan los carbonatos para eliminar el CO_2, lo que forma el óxido del metal. Por ejemplo,

$$PbCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} PbO(s) + CO_2(g) \quad [23.1]$$

La mayoría de los carbonatos se descomponen con razonable rapidez a temperaturas en el intervalo de 400 a 500 °C, aunque el $CaCO_3$ requiere una temperatura de alrededor de 1000 °C. La mayoría de los metales hidratados pierden H_2O a temperaturas en el orden de 100 a 300 °C.

La **tostación** es un tratamiento térmico que favorece las reacciones químicas entre la mena y la atmósfera del horno. La tostación puede dar lugar a la oxidación o reducción y puede estar acompañada por la calcinación. Un proceso de tostación importante es la oxidación de menas de sulfuro, en las cuales el sulfuro metálico se convierte en óxido metálico, como en los siguientes ejemplos:

$$2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g) \quad [23.2]$$

$$2\,MoS_2(s) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 2\,MoO_3(s) + 4\,SO_2(g) \quad [23.3]$$

La mena de sulfuro de un metal menos activo, como el mercurio, se puede tostar para obtener el metal libre:

$$HgS(s) + O_2(g) \longrightarrow Hg(g) + SO_2(g) \quad [23.4]$$

En muchos casos es posible obtener el metal libre mediante el uso de una atmósfera reductora durante la tostación. El monóxido de carbono proporciona tal atmósfera y con frecuencia se utiliza para reducir los óxidos metálicos:

$$PbO(s) + CO(g) \longrightarrow Pb(l) + CO_2(g) \quad [23.5]$$

Sin embargo, este método de reducción no siempre es factible en especial con los metales activos, los cuales son difíciles de reducir.

PIÉNSELO UN POCO

¿Esperaría que el CaO se redujera al metal libre si se calentara en presencia de CO?, ¿qué sucedería con el Ag_2O?

La **fundición** es un proceso de fusión en el cual los materiales se forman en el transcurso de las reacciones químicas se separan en dos o más capas. Con frecuencia, la fundición implica una etapa de tostación en el mismo horno. Dos de los tipos importantes de capas que se forman en los fundidores (u hornos de fundición) son el metal fundido y la escoria. El metal fundido podría estar constituido casi por completo de un solo metal, o podría ser una disolución de dos o más metales.

La **escoria** consiste principalmente en minerales de silicato fundido, con aluminatos, fosfatos y otros compuestos iónicos como constituyentes. Una escoria se forma cuando óxido metálico básico como el CaO reacciona a temperaturas elevadas junto con sílice fundida (SiO_2):

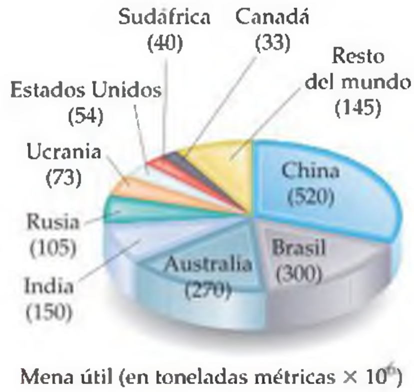
$$CaO(l) + SiO_2(l) \longrightarrow CaSiO_3(l) \quad [23.6]$$

Los procedimientos pirometalúrgicos pueden incluir la concentración y la reducción de un mineral y la refinación del metal. La **refinación** es el tratamiento de un producto metálico crudo, relativamente impuro, a partir de un proceso metalúr-

gico para aumentar su pureza y para definir mejor su composición. En ocasiones el objetivo del proceso de refinación es el de obtener el metal mismo en su forma pura. El objetivo podría ser también el de producir una mezcla con una composición bien definida, como en la producción de acero a partir de hierro crudo.

La pirometalurgia del hierro

El proceso pirometalúrgico más importante es la reducción del hierro. El hierro está presente en muchos materiales diferentes, pero las fuentes más importantes son dos minerales de óxido de hierro, la hematina (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4). La figura 23.3 ▶ muestra la producción mundial de mena de hierro como una función del país. China, Brasil y Australia representan casi dos tercios de las menas de hierro a nivel mundial. Conforme los depósitos de mayor calidad de mena de hierro se han ido agotando, se han utilizado menas de menor calidad. La *taconita*, la cual consiste en sílice de grano fino con proporciones variables de hierro, presentes primordialmente como hematita y magnetita, ha adquirido mayor importancia como una fuente de hierro de la cordillera de Mesabi al oeste del Lago Superior. Estos depósitos representan casi toda la producción de menas de hierro en Estados Unidos.



▲ **Figura 23.3 Producción minera mundial de menas de hierro.** La producción total mundial de hierro en 2006 se estimó en 1.69×10^{12} kg.

La reducción de los óxidos de hierro se puede llevar a cabo en un *alto horno*, como el que aparece en la figura 23.4 ▶. Un alto horno es en esencia un reactor químico enorme que es capaz de tener una operación continua. El horno se carga por la parte superior con una mezcla de mena de hierro, coque y piedra caliza. El coque es carbón que se calienta en ausencia de aire para eliminar los componentes volátiles. Está formado por aproximadamente 85 a 90% de carbono. El coque actúa como combustible y produce calor al quemarse en la parte inferior del horno. Mediante las reacciones con oxígeno y agua, el coque actúa también como la fuente para reducir los gases CO y H_2. La piedra caliza ($CaCO_3$) funciona como la fuente del óxido básico CaO, el cual reacciona con los silicatos y otros componentes de la mena para formar escoria. El aire, que entra al alto horno por la parte inferior después del precalentamiento, es también una materia prima importante; es necesaria para la combustión de coque. La producción de 1 kg de hierro crudo, llamado *hierro de arrabio*, requiere aproximadamente 2 kg de mena, 1 kg de coque, 0.3 kg de piedra caliza y 1.5 kg de aire.

En el horno, el oxígeno reacciona con el carbono del coque para formar monóxido de carbono:*

$$2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) \qquad \Delta H^\circ = -221 \text{ kJ} \qquad [23.7]$$

El vapor de agua presente en al aire reacciona también con carbono y forma tanto monóxido de carbono como hidrógeno:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +131 \text{ kJ} \qquad [23.8]$$

▲ **Figura 23.4 Un alto horno.** El horno se utiliza para reducir la mena de hierro. Observe la temperatura crecientes conforme los materiales descienden por el horno.

La reacción del coque con oxígeno es exotérmica y proporciona el calor para el funcionamiento del horno, mientras que la reacción con el vapor de agua es endotérmica. De esta manera la adición de vapor de agua al aire proporciona un medio para controlar la temperatura del horno.

En la parte superior del horno, la piedra caliza se descompone para formar CaO y CO_2. Aquí, además, los óxidos de hierro se reducen a CO y H_2. Por ejemplo, las reacciones importantes para el Fe_3O_4 son

$$Fe_3O_4(s) + 4\,CO(g) \longrightarrow 3\,Fe(s) + 4\,CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -15 \text{ kJ} \qquad [23.9]$$

$$Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g) \longrightarrow 3\,Fe(s) + 4\,H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = +150 \text{ kJ} \qquad [23.10]$$

**En las reacciones mostradas, los cambios de entalpía están dados como valores de ΔH°. Sin embargo, observe que las condiciones en el horno están lejos del estándar.*

▲ **Figura 23.5 Hierro fundido en altos hornos.** El hierro se vierte para transportarlo a un convertidor de oxígeno básico. Los fabricantes de acero convierten el hierro en acero agregando chatarra de acero y otros metales como agentes de aleación.

La reducción de otros elementos presentes en la mena también se lleva a cabo en las partes más calientes del horno, en donde el carbono es el agente reductor principal.

El hierro fundido se acumula en la base del horno, como muestra la figura 23.4; encima de él se encuentra una capa de escoria fundida que se forma por la reacción de CaO con la sílice presente en la mena (Ecuación 23.6). La capa de escoria que cubre al hierro fundido le ayuda a impedir que éste reaccione con el aire que entra. El horno se vacía en forma periódica para drenar la escoria y el hierro fundido. El hierro que se produce en el horno se puede moldear en lingotes sólidos. Sin embargo, la mayor parte del hierro se utiliza directamente en la manufactura del hierro. Para este propósito se transporta, aún líquido, al taller siderúrgico (Figura 23.5 ◂). La producción de hierro de arrabio mediante el uso de altos hornos ha disminuido en años recientes debido a que existen otros procesos de reducción y al creciente uso de chatarra de hierro en la fabricación de acero. Sin embargo, los altos hornos siguen siendo un medio importante para la reducción de óxidos de hierro.

Formación de acero

Como veremos en la sección 23.6, el acero es una aleación de hierro. Para producir acero con propiedades favorables, es necesario eliminar las impurezas no deseadas del hierro crudo. El hierro de un alto horno contiene por lo general de 0.6 a 1.2% de silicio, 0.4 a 2.0% de manganeso y cantidades menores de fósforo y azufre. Además, existe una cantidad considerable de carbono disuelto. En la producción de acero estas impurezas se eliminan mediante la oxidación en un recipiente llamado *convertidor*. En la manufactura moderna de acero el agente oxidante puede ser O_2 puro o diluido con argón. No es posible utilizar aire de manera directa como fuente de O_2 debido a que el N_2 reacciona con el hierro fundido para formar nitruro de hierro, el cual provoca que el acero se torne quebradizo.

En la figura 23.6 ◂ aparece un corte transversal del diseño de un convertidor. En este convertidor el O_2, diluido con argón, se insufla directamente al metal fundido. El oxígeno reacciona de manera exotérmica con el carbono, el silicio y muchas impurezas metálicas, lo que reduce las concentraciones de estos elementos en el hierro. El carbono y el azufre se expelen como gases CO y SO_2, respectivamente. El silicio se oxida en SiO_2 y se agrega a cualquier escoria que pudiera estar presente de manera inicial en la fundición. Los óxidos metálicos reaccionan con SiO_2 para formar silicatos. La presencia de escoria básica es también importante para eliminar el fósforo:

$$3\,CaO(l) + P_2O_5(l) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(l) \qquad [23.11]$$

Casi todo el O_2 insuflado en el convertidor se consume en las reacciones de oxidación. Mediante el registro de la concentración de O_2 en el gas que proviene del convertidor, es posible indicar el momento en que prácticamente se completa la oxidación. La oxidación de las impurezas presentes en el hierro por lo general requiere cerca de 20 min. Cuando se alcanza la composición deseada, el contenido del convertidor se vierte en un gran recipiente de colada. Para producir aceros con distintos tipos de propiedades, se agregan los elementos de aleación conforme se está llenando el recipiente de colada. Luego, la mezcla aún fundida se vierte en moldes, en donde se solidifica.

▲ **Figura 23.6 Refinación del hierro.** En este convertidor para la refinación del hierro se insufla una mezcla de oxígeno y argón a través del hierro fundido y la escoria. El calor que se genera por la oxidación de las impurezas mantiene a la mezcla en estado fundido. Cuando se alcanza la composición deseada, se inclina el convertidor para verter su contenido.

EJERCICIO RESUELTO 23.1 | Cambios de entalpía en un convertidor

¿Qué produce más calor en el convertidor, la oxidación de 1 mol de C o la oxidación de 1 mol de Si?

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos comparar el cambio de entalpía de 1 mol de C oxidado para formar CO_2 con el cambio de entalpía de 1 mol de Si oxidado para formar SiO_2.

Estrategia: Las reacciones ocurren bajo condiciones muy diferentes a las condiciones de estado estándar de las sustancias. Sin embargo, es posible estimar los cambios de entalpía mediante los valores termodinámicos del apéndice C.

Resolución: Las reacciones de oxidación y los cambios de entalpía bajo condiciones estándar son

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{rxn} = -393.5\text{ kJ} - (0 + 0) = -393.5\text{ kJ}$$
$$Si(s) + O_2(g) \longrightarrow SiO_2(s) \qquad \Delta H^\circ_{rxn} = -910.9\text{ kJ} - (0 + 0) = -910.9\text{ kJ}$$

Los números reales difieren de manera sustancial de éstos, ya que la temperatura es muy distinta de los 298 K, debido a que tanto el C como el Si se disuelven en hierro fundido, y debido a que el SiO_2 se incorporará en la escoria. Sin embargo, las diferencias en las entalpías de reacción son tan grandes que parece cierto que el cambio de entalpía será más grande en el caso del Si.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

(a) ¿Qué espera como producto cuando se oxida cualquier cantidad de manganeso disuelto en la mezcla fundida? **(b)** ¿La oxidación del manganeso es exotérmica o endotérmica?
Respuestas: **(a)** MnO_2, **(b)** exotérmica.

23.3 HIDROMETALURGIA

Los procesos pirometalúrgicos requieren grandes cantidades de energía y con frecuencia son fuentes de contaminación atmosférica, en especial debido al dióxido de azufre. Para algunos metales, se han desarrollado otras técnicas en las cuales el metal se extrae de su mena por medio de reacciones acuosas. A este proceso se le conoce como **hidrometalurgia** (*hidro* significa "agua").

El proceso hidrometalúrgico más importante es la **lixiviación**, en el cual el compuesto que contiene el metal deseado se disuelve de manera selectiva. Si el compuesto es soluble en agua, el agua por sí misma es un agente de lixiviación idóneo. De forma más común, el agente se encuentra en una disolución acuosa de un ácido, una base o una sal. Con frecuencia el proceso de disolución involucra la formación de un ion complejo. (Sección 17.5) Como ejemplo, consideremos la lixiviación del oro.

Hidrometalurgia del oro

Como vimos en el recuadro "Un panorama detallado" de la sección 4.5, el oro metálico con frecuencia se encuentra relativamente puro en la naturaleza. Debido a que los depósitos concentrados de oro elemental se han agotado, fuentes de menor calidad se han hecho más importantes. El oro de las menas de menor calidad se puede concentrar al colocar la mena triturada sobre grandes bloques de concreto y rociarla con una disolución de NaCN. En presencia de CN^- y aire, el oro se oxida y forma un ion $Au(CN)_2{}^-$ estable , el cual es soluble en agua:

$$4\,Au(s) + 8\,CN^-(ac) + O_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Au(CN)_2{}^-(ac) + 4\,OH^-(ac) \quad [23.12]$$

Después de que un ion metálico se ha lixiviado de la mena en forma selectiva, se precipita de la disolución como metal libre o como un compuesto iónico insoluble. Por ejemplo, el oro se obtiene a partir de su complejo de cianuro mediante la reducción con polvo de zinc:

$$2\,Au(CN)_2{}^-(ac) + Zn(s) \longrightarrow Zn(CN)_4{}^{2-}(ac) + 2\,Au(s) \quad [23.13]$$

El proceso del cianuro para la recuperación del oro ha sido muy criticado debido al potencial en la contaminación de las aguas subterráneas, los ríos y arroyos. Por ejemplo, las fugas de los estanques de contención hacia los arroyos cercanos en Rumania hace varios años dio como resultado el envenenamiento de la vida acuática en pequeños ríos que fluyen hacia el Danubio. Actualmente se investigan alternativas para el uso del cianuro. Entre ellas se ha estudiado al ion tiosulfato, $S_2O_3{}^{2-}$, (Sección 22.6) pero sus costos son más altos que el proceso con cianuro.

PIÉNSELO UN POCO

El oro se disuelve en presencia de tiosulfato de la siguiente manera:

$$4\,Au + 8\,S_2O_3{}^{2-}(ac) + 2\,H_2O(l) + O_2(ac) \longrightarrow 4\,Au(S_2O_3)_2{}^{3-}(ac) + 4\,OH^-(ac)$$

¿Cuál es el agente oxidante en esta reacción?, ¿cuál es el agente reductor? y ¿cuáles son los estados de oxidación de los agentes reductor y oxidante involucrados?

Hidrometalurgia del aluminio

Entre los metales, el aluminio ocupa el segundo lugar sólo después del hierro en cuanto a su uso comercial se refiere. La producción mundial de aluminio es aproximadamente de 2.4×10^{10} kg por año. La mena más útil del aluminio es la *bauxita*, en la cual el Al se encuentra presente en forma de óxidos hidratados, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. El valor de x varía según el mineral particular presente. Debido a que los depósitos de bauxita en Estados Unidos son limitados, la mayoría de las menas utilizadas para la producción de aluminio deben importarse.

Las impurezas principales que se encuentran en la bauxita son SiO_2 y Fe_2O_3. Es esencial separar el Al_2O_3 de estas impurezas antes de recuperar el metal mediante reducción electroquímica, como se describe en la sección 23.4. El proceso que se utiliza para purificar la bauxita, llamado **proceso Bayer**, es un procedimiento hidrometalúrgico. La mena se tritura y se muele primero, luego se digiere en una disolución acuosa concentrada de NaOH, aproximadamente 30% de NaOH en masa, a una temperatura en un intervalo entre 150 y 230 °C; se mantiene a presión suficiente, hasta 30 atm, para prevenir la ebullición. El Al_2O_3 se disuelve en esta disolución y forma el ion complejo aluminato, $Al(OH)_4^-$:

$$Al_2O_3 \cdot H_2O(s) + 2\,H_2O(l) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow 2\,Al(OH)_4^-(ac) \quad [23.14]$$

Los óxidos de hierro(III) no se disuelven en la disolución tan básica. Esta diferencia en el comportamiento del aluminio y el hierro surge debido a que el Al^{3+} es un anfótero, mientras que el Fe^{3+} no lo es. ∞ (Sección 17.5) De esta manera, la disolución de aluminato se puede separar de los sólidos que contienen hierro mediante filtración. Entonces, se reduce el pH de la disolución, lo que ocasiona que el hidróxido de aluminio precipite.

Después de que se filtra el precipitado de hidróxido de aluminio, se calcina como preparación para la electrorreducción del metal. La disolución que se recupera de la filtración se concentra de nuevo de tal modo que se pueda volver a utilizar. Esta tarea se lleva a cabo mediante el calentamiento de la disolución hasta evaporar el agua, un procedimiento que requiere mucha energía y que es la parte más costosa del proceso Bayer.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál espera que sea el producto de la calcinación de $Al(OH)_3$?

23.4 ELECTROMETALURGIA

Muchos de los procesos que se utilizan para reducir las menas de metal o para refinar los metales están basados en la electrólisis. ∞ (Sección 20.9) De manera colectiva se hace referencia a estos procesos como **electrometalurgia**. Los procedimientos electrometalúrgicos se pueden diferenciar en general de acuerdo a como se aplique la electrólisis: a una sal fundida o a una disolución acuosa.

Los métodos electrolíticos son importantes para obtener los metales más activos, tales como el sodio, el magnesio y el aluminio. Estos metales no pueden obtenerse a partir de disoluciones acuosas debido a que el agua se reduce con más facilidad que los iones metálicos. Los potenciales de reducción estándar del agua en condiciones tanto ácidas como básicas son más positivos que los de Na^+ ($E^\circ_{rojo} = -2.71$ V), Mg^{2+} ($E^\circ_{rojo} = -2.37$ V) y Al^{3+} ($E^\circ_{rojo} = -1.66$ V):

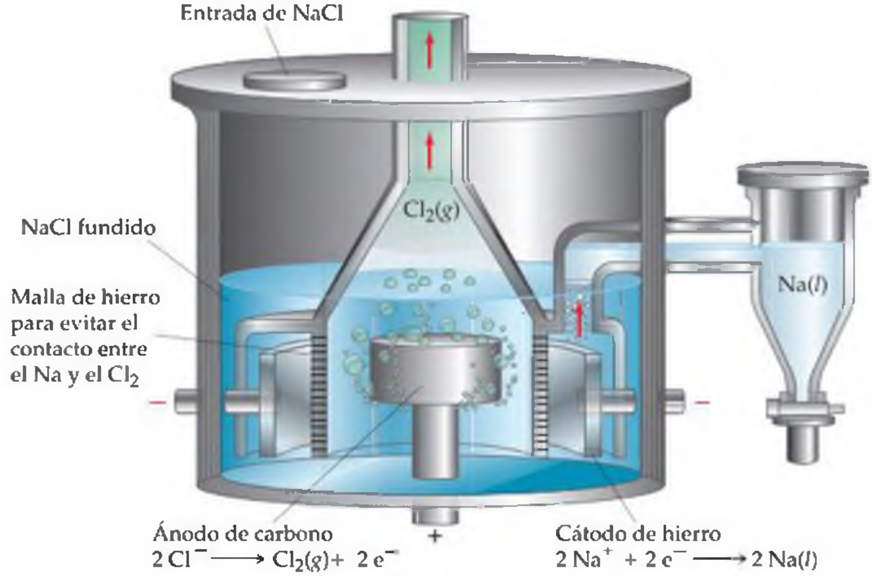
$$2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E^\circ_{rojo} = 0.00\ V \quad [23.15]$$

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac) \qquad E^\circ_{rojo} = -0.83\ V \quad [23.16]$$

Por lo tanto, para formar dichos metales mediante reducción electroquímica, es necesario utilizar un medio no acuoso mediante una sal fundida, en el cual el ion metálico de interés es la especie que se reduce con mayor facilidad.

Electrometalurgia del sodio

En la preparación comercial del sodio, se electroliza NaCl fundido en una celda especialmente diseñada, llamada **celda de Downs**, la cual aparece en la figura 23.7 ▶. Se agrega cloruro de calcio ($CaCl_2$) para disminuir el punto de fusión del NaCl fun-



◄ **Figura 23.7 Producción de sodio.** La celda de Downs se utiliza en la producción comercial del sodio.

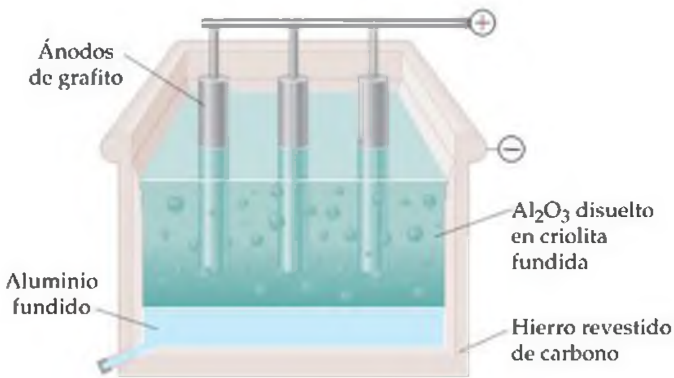
dido desde el punto de fusión normal de 804 °C a aproximadamente 600 °C. Se evita que el Na(*l*) y el $Cl_2(g)$ que se producen en la electrólisis entren en contacto y se forme de nuevo el NaCl. Además, es necesario evitar que el Na entre en contacto con el oxígeno, debido a que el metal se oxida muy rápido bajo las condiciones de alta temperatura de la reacción de celda.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué iones transportan la corriente en una celda de Downs?

Electrometalurgia del aluminio

En la sección 23.3 explicamos el proceso Bayer, en el cual la bauxita se concentra para producir hidróxido de aluminio. Cuando este concentrado se calcina a temperaturas que exceden los 1000 °C, se forma óxido de aluminio anhidro (Al_2O_3). El óxido de aluminio anhidro se funde por arriba de los 2000 °C. Esta temperatura es muy alta para utilizarla como un medio fundido para la formación electrolítica de aluminio libre. Al proceso electrolítico comercial que se utiliza para producir aluminio se le conoce como el **proceso Hall-Héroult**, llamado así en honor a sus inventores, Charles M. Hall y Paul Héroult (vea el recuadro "Un panorama detallado" en esta sección). El Al_2O_3 purificado se disuelve en criolita fundida (Na_3AlF_6), la cual tiene un punto de fusión de 1012 °C y es un eficaz conductor de la corriente eléctrica. En la figura 23.8 ► aparece un diagrama esquemático de la celda electrolítica. Las barras de grafito se utilizan como ánodos y se consumen en el proceso de electrólisis. Las reacciones en el electrodo son las siguientes:

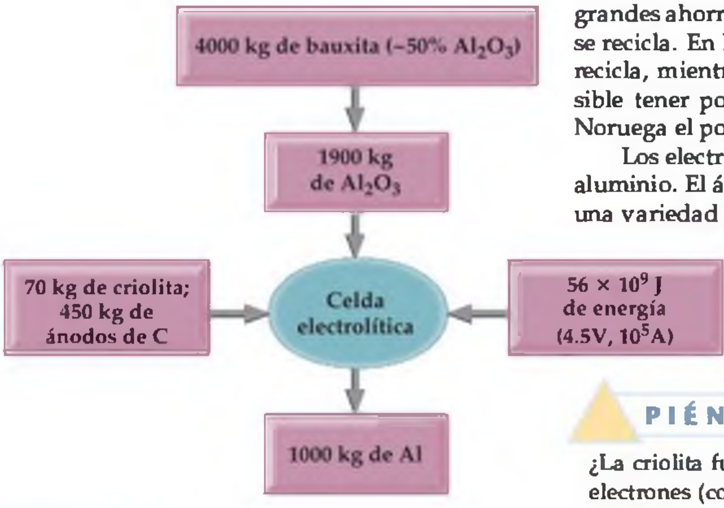


▲ **Figura 23.8 El proceso Hall-Héroult.** Se utiliza una celda electrolítica para formar aluminio metálico a través de la reducción. Debido a que el aluminio fundido es más denso que la mezcla de criolita (Na_3AlF_6) y Al_2O_3, el metal se acumula en el fondo de la celda.

Ánodo: $$C(s) + 2\,O^{2-}(l) \longrightarrow CO_2(g) + 4\,e^- \quad [23.17]$$

Cátodo: $$3\,e^- + Al^{3+}(l) \longrightarrow Al(l) \quad [23.18]$$

Las cantidades de materia prima y energía que se requieren para producir 1000 kg de aluminio metálico a partir de la bauxita mediante este procedimiento aparece resumido en la figura 23.9▼. Debido a la gran cantidad de energía eléctrica necesaria para el proceso Hall-Héroult, los hornos de fundición de aluminio se localizan invariablemente en áreas con acceso a fuentes de electricidad a bajo costo. De hecho, la industria del aluminio consume alrededor del 10% de la energía hidroeléctrica mundial. Sin embargo, el aluminio reciclado sólo requiere el 5% de la energía necesaria para producir "nuevo" aluminio. Por lo tanto, es posible realizar



▲ **Figura 23.9 Requisitos para producir 1000 kg de aluminio.**

grandes ahorros de energía si se incrementa la cantidad de aluminio que se recicla. En Estados Unidos, cerca del 42% de aluminio consumido se recicla, mientras que en Europa el porcentaje se estima en 52%. Es posible tener porcentajes mucho más altos de reciclaje. Por ejemplo, en Noruega el porcentaje de aluminio reciclado es del 93 por ciento.

Los electrodos representan otro reto en cuanto a la manufactura del aluminio. El ánodo de carbono se consume en el proceso, lo que genera una variedad de contaminantes, incluyendo el CO_2. Aproximadamente se emiten 3.8×10^{10} kg de CO_2 cada año derivado de la manufactura del aluminio. Es un gran reto encontrar electrodos que sean conductores y químicamente inertes a temperaturas elevadas en la criolita fundida.

PIÉNSELO UN POCO

¿La criolita fundida conduce la electricidad mediante el movimiento de electrones (conductividad electrónica) o el movimiento de los iones (conductividad iónica)?

Electrorrefinación del cobre

El cobre se utiliza mucho para fabricar cables eléctricos y otras aplicaciones que utilizan su alta conductividad eléctrica. El cobre crudo, que por lo regular se obtiene por métodos pirometalúrgicos, no es apropiado para usarse en las aplicaciones eléctricas debido a que las impurezas reducen en gran medida la conductividad del metal.

La purificación del cobre se logra mediante la electrólisis, como muestra la figura 23.11 ▶. Los largos bloques de cobre crudo actúan como ánodos en la celda y las delgadas hojas de cobre puro actúan como cátodos. El electrolito consiste en una disolución ácida de $CuSO_4$. La aplicación de un voltaje adecuado a los electrodos provoca la oxidación del cobre metálico en el ánodo y la reducción de Cu^{2+} para formar cobre metálico en el cátodo. Es posible utilizar la estrategia debido a que el cobre se oxida y se reduce con más facilidad que el agua. La relativa facilidad de reducción del Cu^{2+} y H_2O se aprecia al comparar sus potenciales de reducción estándar:

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ_{rojo} = +0.34\ \text{V} \qquad [23.19]$$

$$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac) \qquad E^\circ_{rojo} = -0.83\ \text{V} \qquad [23.20]$$

Un panorama detallado CHARLES M. HALL

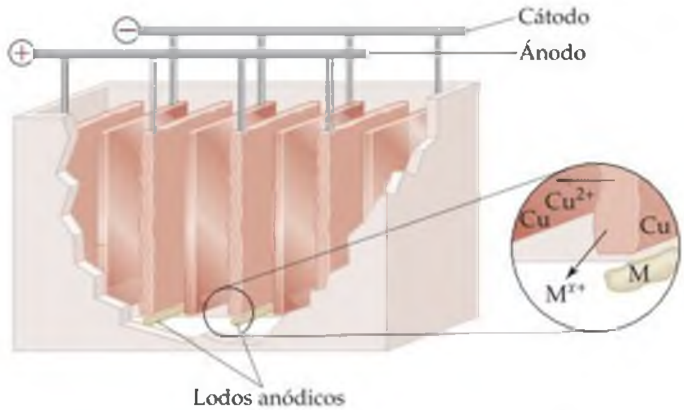
Charles M. Hall (Figura 23.10 ▶) comenzó a trabajar en el problema de la reducción de aluminio aproximadamente en 1885 después de que aprendió de un profesor la dificultad de reducir las menas de metales muy activos. Antes de la invención de su proceso electrolítico, el aluminio se obtenía mediante una reducción química utilizando sodio o potasio como el agente reductor. Debido a que el procedimiento era muy costoso, el aluminio metálico era muy caro. A finales de 1852, el costo del aluminio era de 545 dólares por libra, mucho más caro que el oro. Durante la exposición de París en 1855, el aluminio se exhibió como un metal raro, aun cuando es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre.

Hall, quien tenía 21 años de edad cuando comenzó sus investigaciones, utilizó para sus estudios equipo hecho a mano y prestado y empleó como laboratorio un cobertizo de madera cercano a su hogar en Ohio, Estados Unidos. En aproximadamente un año fue capaz de resolver el problema de la reducción del aluminio. Su procedimiento consistía en encontrar un compuesto iónico que se pudiera fundir para formar un medio conductor para disolver el Al_2O_3 pero que no interfiriera con las reacciones de la electrólisis. El mineral criolita (Na_3AlF_6), relativamente raro, que se encuentra en Groenlandia, cumplía con estos criterios.

◀ **Figura 23.10 Charles M. Hall (1863-1914) en su juventud.**

Irónicamente, Paul Héroult, quien tenía la misma edad que Hall, realizó el mismo descubrimiento de manera independiente en Francia, casi al mismo tiempo. Debido a la investigación de estos dos desconocidos y jóvenes científicos, la producción del aluminio a gran escala se hizo posible a nivel comercial, y éste se convirtió en un metal común y familiar.

Las impurezas en el ánodo de cobre incluyen plomo, zinc, níquel, arsénico, selenio, telurio y varios metales preciosos, como el oro y la plata. Las impurezas metálicas que son más activas que el cobre se oxidan con facilidad en el ánodo pero no se depositan en el cátodo debido a que sus potenciales de reducción son más negativos que el de Cu^{2+}. Sin embargo, los metales menos activos no se oxidan en el ánodo. En vez de eso, se colectan debajo del ánodo como un lodo que se recolecta y se procesa para recuperar metales valiosos. Los lodos anódicos de las celdas de refinación de cobre proporciona un cuarto de la producción de plata y cerca de un octavo de la producción de oro en Estados Unidos.



▲ **Figura 23.11 Celda de electrólisis para la refinación del cobre.** A medida que los ánodos se disuelven, los cátodos sobre los que se deposita el metal puro aumentan de tamaño.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué iones transportan la corriente en la electrorrefinación del cobre?

EJERCICIO RESUELTO 23.2 | Impurezas y electrorrefinación

El níquel es una de las principales impurezas en el cobre crudo sujeto a la electrorrefinación. ¿Qué sucede con este níquel durante el proceso de electrólisis?

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide predecir si el níquel se puede oxidar en el ánodo y reducir en el cátodo durante la electrorrefinación del cobre.

Estrategia: Es necesario comparar los potenciales de reducción estándar de Ni^{2+} y Cu^{2+}. Mientras más negativo es el potencial de reducción, menos fácil será la reducción del ion pero más fácil se oxidará el metal. ∞ (Sección 20.4)

Resolución: El potencial de reducción estándar para el Ni^{2+} es más negativo que para el Cu^{2+}:

$$Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s) \qquad E^\circ_{rojo} = -0.28\ V$$

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ_{rojo} = +0.34\ V$$

Como resultado, el níquel se oxida con mayor facilidad que el cobre, si se asumen condiciones estándares. Aunque no se tienen condiciones estándares en la celda electrolítica, se espera que el níquel preferentemente se oxide en el ánodo. Debido a que la reducción de Ni^{2+} ocurre con menor facilidad que la reducción del Cu^{2+}, el Ni^{2+} se acumula en la disolución electrolítica, mientras que el Cu^{2+} se reduce en el cátodo. Después de un tiempo es necesario reciclar la disolución electrolítica para eliminar las impurezas del ion metálico acumulado, como el ion Ni^{2+}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El zinc es otra impureza común del cobre. Mediante el uso de los potenciales de reducción estándar, determine si el zinc se acumulará en el lodo anódico o en la disolución electrolítica durante la electrorrefinación del cobre.
Respuesta: Se encuentra en la disolución electrolítica debido a que el potencial de reducción estándar del Zn^{2+} es más negativo que el del Cu^{2+}.

23.5 ENLACE METÁLICO

En nuestra explicación sobre metalurgia nos enfocamos en describir los métodos utilizados para obtener metales en su forma pura. La metalurgia se encarga además del entendimiento de las propiedades de los metales y del desarrollo de nuevos materiales útiles. Como en cualquier rama de la ciencia y de la ingeniería, nuestra capacidad de realizar avances va a la par con el entendimiento de las propiedades fundamentales de los sistemas con los que trabajamos. En diversas secciones del libro nos hemos referido a las diferencias en el comportamiento físico y químico entre los metales y los no metales. Consideremos ahora las propiedades distintivas de los metales y relacionemos estas propiedades con un modelo para explicar el enlace metálico.

▲ **Figura 23.12 Maleabilidad y ductilidad.** La hoja de oro demuestra la característica de maleabilidad de los metales y el alambre de cobre demuestra su ductilidad.

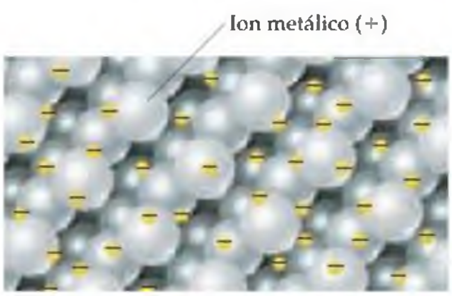
Propiedades físicas de los metales

Probablemente ha sujetado un trozo de alambre de cobre o un perno de hierro. Quizá incluso haya visto la superficie de un trozo de sodio metálico recién cortado. Estas sustancias, aunque distintas una de otra, comparten ciertas similitudes que nos permiten clasificarlas como metales. Una superficie metálica limpia tiene un brillo característico. Además, los metales que podemos manejar con nuestras manos tienen una sensación de frialdad al tacto característica relacionada con su alta conductividad térmica. Los metales tienen también altas conductividades eléctricas; la corriente eléctrica fluye fácilmente a través de ellos. El flujo de corriente se presenta sin que los átomos se desplacen dentro de la estructura del metal y se debe al flujo de electrones dentro del metal. La conductividad térmica de un metal por lo general es paralela a su conductividad eléctrica. Por ejemplo, la plata y el cobre, los cuales poseen las conductividades eléctricas más altas entre los elementos, también poseen las conductividades térmicas más altas. Esta observación sugiere que los dos tipos de conductividad tienen el mismo origen en los metales, los cuales explicaremos más adelante.

La mayoría de los metales son *maleables*, lo que significa que se pueden martillar para formar láminas delgadas, y *dúctiles*, lo que significa que se pueden estirar para formar alambres (Figura 23.12 ◀). Estas propiedades indican que los átomos son capaces de deslizarse entre sí. Los sólidos iónicos o cristales de la mayoría de los compuestos covalentes no exhiben dicho comportamiento. Por lo general, estos tipos de sólidos son quebradizos y se fracturan con facilidad. Por ejemplo, considere la diferencia entre dejar caer un cubo de hielo y un bloque de aluminio metálico sobre un piso de concreto.

La mayoría de los metales forman estructuras sólidas en las cuales los átomos se organizan en forma de esferas empaquetadas de manera compacta. En estas estructuras cada átomo está en contacto con 12 átomos vecinos. ∞ (Sección 11.7) Esta organización de los átomos es muy diferente a las estructuras de los elementos no metálicos. Considere por ejemplo las estructuras de los elementos del tercer periodo (Na-Ar). El argón con ocho electrones de valencia tiene un octeto completo; como resultado no forma enlace alguno. El cloro, el azufre y el fósforo forman moléculas (Cl_2, S_8 y P_4) en donde los átomos forman uno, dos o tres enlaces, respectivamente. ∞ (Capítulo 22) El silicio forma una red sólida extendida en donde cada átomo se enlaza a cuatro vecinos equidistantes (Figura 12.3). Cada uno de estos elementos forma 8-N enlaces, donde N es el número de electrones de valencia. El comportamiento se puede entender con facilidad si se aplica la regla del octeto.

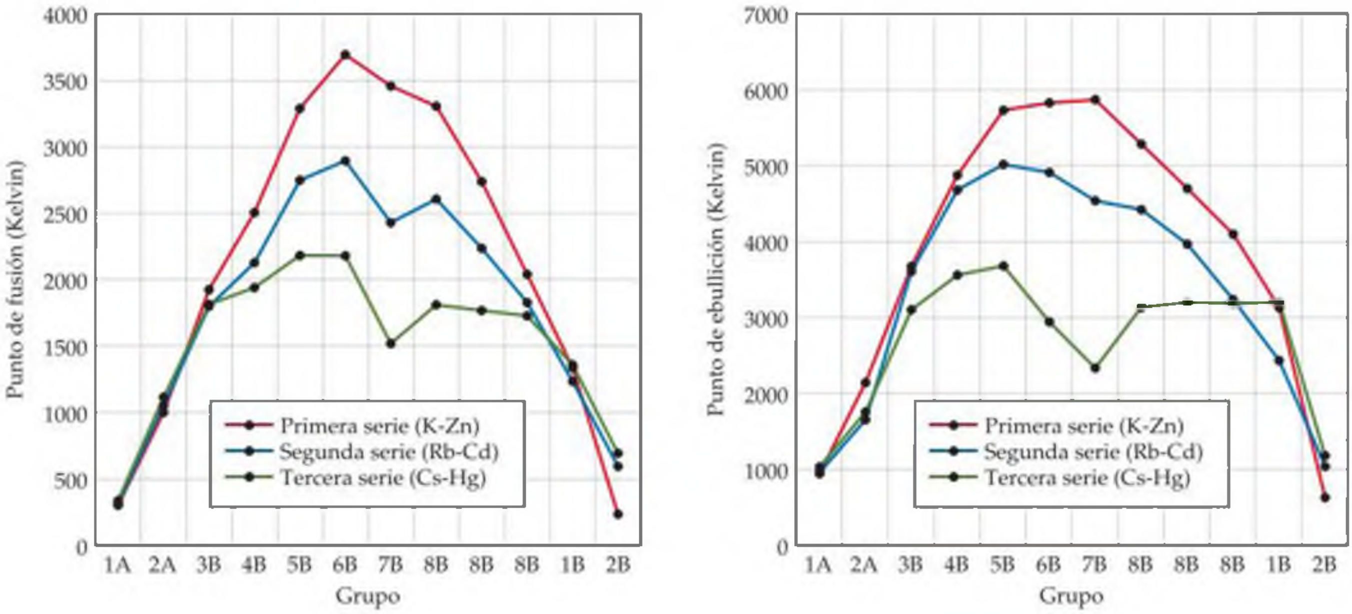
Si continuara la tendencia al desplazarnos hacia la izquierda a través de la tabla periódica, esperaríamos que el aluminio formara cinco enlaces. Pero, como muchos otros metales incluyendo el magnesio, titanio y oro, el aluminio adopta una estructura empaquetada compacta con 12 vecinos cercanos. Claramente existe un cambio en el mecanismo preferido de enlace al disminuir el número de electrones de valencia. Como regla general, los metales no tienen suficientes electrones de capa de valencia para satisfacer sus requerimientos de enlace a través de la formación de enlaces de pares de electrones localizados. En respuesta a esta deficiencia, los electrones de valencia se comparten de manera colectiva. Una red empaquetada compacta de átomos facilita una compartición de electrones deslocalizados entre todos los átomos en la red.



▲ **Figura 23.13 Modelo de mar de electrones.** Ilustración esquemática del modelo de mar de electrones de la estructura electrónica de los metales. Cada esfera gris es un ion metálico con carga positiva.

Modelo de mar de electrones del enlace metálico

Un modelo sencillo que explica algunas de las características más importantes de los metales es el **modelo de mar de electrones**. ∞ (Sección 11.8) En este modelo el metal se representa como un arreglo de cationes metálicos en un "mar" de electrones de valencia, como muestra la figura 23.13 ◀. Los electrones están confinados al metal por medio de atracciones electroestáticas a los cationes y se distribuyen de manera uniforme a través de su estructura. Sin embargo, los electrones son móviles y ningún electrón individual se encuentra confinado a un ion metálico en particular. Cuando se conecta un alambre metálico a las terminales de una batería, los electrones fluyen a través del metal hacia la terminal positiva y entran en el metal desde la batería por la terminal negativa. La alta conductividad térmica de los metales se explica también mediante la movilidad de los electrones, lo que permite la fácil transferencia de energía cinética a través del sólido. La capacidad de los metales para deformarse (su maleabilidad y ductilidad) se puede explicar por el hecho de que los átomos metálicos forman enlaces con muchos vecinos. Los cambios en la posición de los átomos que resultan por el cambio de forma del metal se acomodan de manera parcial mediante una redistribución de electrones.



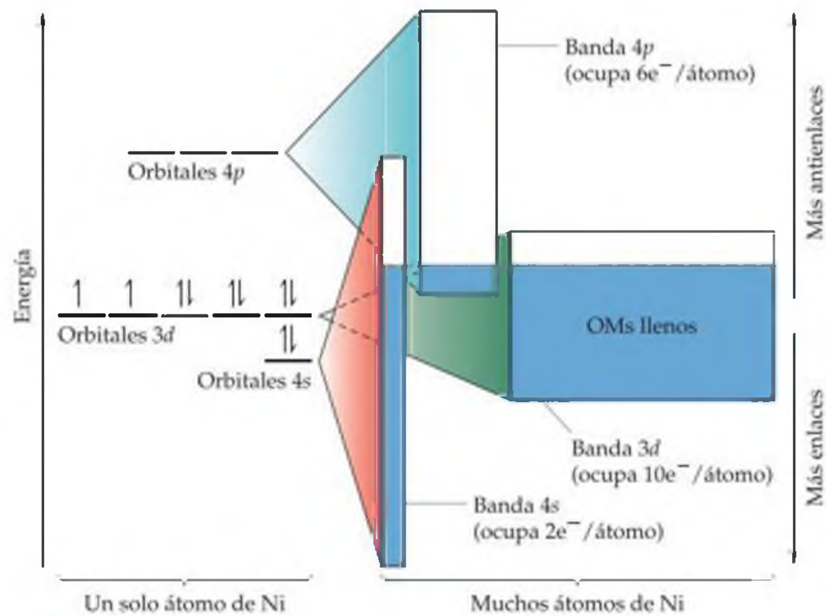
Sin embargo, el modelo de mar de electrones no explica de manera adecuada todas las propiedades. Por ejemplo, de acuerdo con el modelo, la fuerza de enlace entre los átomos metálicos debe aumentar conforme el número de electrones de valencia aumenta, lo que da como resultado un aumento correspondiente en los puntos de fusión y ebullición. Sin embargo, los elementos que se encuentran cerca del centro de la serie de los metales de transición, al contrario de los que se encuentran al final, tienen los puntos de fusión y ebullición más altos de sus respectivos periodos (Figura 23.14 ▲), lo que implica que la fuerza del enlace metálico aumenta primero al aumentar el número de electrones y luego disminuye. Tendencias similares se observan en otras propiedades físicas de los metales, como el calor de fusión y la dureza.

▲ **Figura 23.14 Los puntos de fusión y ebullición de los elementos metálicos.**

Modelo del orbital molecular para los metales

Para obtener una representación más apropiada del enlace en los metales volveremos a la teoría del orbital molecular. En las secciones 9.7 y 9.8 aprendimos cómo se forman los orbitales moleculares a partir del traslape de los orbitales atómicos. En la sección 12.2 vimos que en los sólidos extendidos (como los sólidos y metales de redes covalentes), la presencia de un gran número de átomos da como resultado una gran cantidad de orbitales moleculares muy juntos. Estos orbitales tan cercanos forman *bandas* continuas de estados permitidos de energía. ∞ (Sección 12.2)

En la figura 23.15 ▶ aparece de manera esquemática la estructura de banda para un metal típico. La representación de la distribución del llenado de electrones corresponde al níquel metálico, pero las características básicas de otros metales son similares. La configuración electrónica de un átomo de níquel es $[Ar]3d^8 4s^2$, como muestra el lado izquierdo de la figura. Las bandas de energía que se forman a partir de estos orbitales se muestran en el lado derecho de la figura. Los orbitales $4s$, $4p$ y $3d$ se tratan de manera independiente, cada uno da origen a una banda de orbitales moleculares. En la práctica, estas bandas traslapadas no son independientes entre sí, pero para nuestros propósitos será razonable esta simplificación.



▲ **Figura 23.15 Estructura de la banda electrónica del níquel.** El lado izquierdo de la figura muestra la configuración electrónica de un solo átomo de Ni, mientras que el lado derecho de la figura muestra la manera en que estos niveles de energía de orbitales se amplían en bandas de energía en el níquel acumulado. La línea gris punteada horizontal indica la posición del nivel de Fermi, el cual separa los orbitales moleculares ocupados (sombreados en azul) de los orbitales moleculares desocupados.

Cuando dos orbitales atómicos se traslapan, forman dos orbitales moleculares: (1) orbital molecular de enlace cuya energía disminuye con respecto a los orbitales moleculares de origen y (2) un orbital molecular de antienlace cuya energía aumenta con respecto a sus orbitales moleculares predecesores. ∞ (Capítulos 9 y 12) Al aumentar el traslape, aumenta la energía dividida entre los orbitales moleculares de enlace y antienlace. Los orbitales 4*s* y 4*p* son considerablemente mayores que los orbitales 3*d*, lo que significa que se traslapan de manera más eficaz. Esta característica da lugar a una gran diferencia en la energía entre los orbitales moleculares en la parte inferior de la banda, en donde las interacciones son enlaces fuertes y los orbitales moleculares en la parte superior de la banda, en donde las interacciones son antienlaces fuertes. Los resultados son bandas 4*s* y 4*p* que se extienden en un intervalo relativamente amplio de energía, pero debido al principio de exclusión de Pauli ∞ (Sección 6.7) estas bandas sólo pueden ocupar dos y seis electrones por átomo, respectivamente.

La banda que se origina a partir del traslape de los orbitales 3*d* difiere en dos aspectos importantes. Debido a que los orbítales 3*d* son más pequeños, aunque la distancia interatómica sea la misma, se traslapan de manera menos eficaz, lo cual reduce la fuerza tanto de las interacciones estabilizadoras de enlace como de las interacciones desestabilizadoras de antienlance. El resultado es una banda que se expande a lo largo de un intervalo de energía mucho más estrecho. Pero debido a que existen cinco orbítales 3*d* en cada átomo, esta banda puede contener hasta diez electrones por átomo. El llenado de las bandas con electrones es semejante al llenado de un recipiente con agua. En un sólido la energía del orbital molecular más lleno se llama *nivel Fermi*. Sólo una energía pequeña lo separa de la energía del orbital más vacío. Los electrones ocupan los orbitales moleculares de menos energía disponibles para ellos, sin tener en cuenta los orbitales ocupados en el átomo individual. Los orbitales moleculares ocupados se encuentran sombreados en azul en la figura 23.15.

Muchas propiedades de los metales se pueden comprender a partir del sencillo diagrama de estructura de banda de la figura 23.15. Debido a que los electrones disponibles para enlace no llenan por completo los orbitales moleculares disponibles, es posible pensar en la banda de energía como un contenedor de electrones parcialmente lleno. El llenado incompleto de la banda de energía hace emerger sus propiedades metálicas características. Los electrones en los orbitales cerca de la parte superior de los niveles ocupados requieren muy poca entrada de energía para ser "promovidos" a orbitales de energía más alta que se encuentran desocupados. Bajo la influencia de cualquier fuente de excitación, como un potencial eléctrico aplicado o una entrada de energía térmica, los electrones se mueven a niveles previamente vacíos y de esta manera son libres para moverse a través de la red, lo que provoca el aumento de la conductividad térmica y eléctrica.

Sin el traslape de las bandas de energía, no es posible explicar las propiedades periódicas de los metales. En la ausencia de las bandas *d* y *p* se esperaría que la banda *s* se llene a la mitad para los metales alcalinos (Grupo 1A) y que se llene por completo para los metales alcalinoterreos (Grupo 2A). Si eso fuera cierto, los metales como el magnesio, el calcio y el estroncio se comportarían como semiconductores! Aunque la conductividad de los metales se puede entender de manera cualitativa mediante el uso del modelo de mar de electrones o del modelo del orbital molecular, muchas de las propiedades físicas de los metales de transición, como los puntos de fusión y ebullición graficados en la figura 23.14, se pueden explicar sólo mediante el modelo de red. El modelo del orbital molecular predice que los enlaces se tornarán primero más fuertes al aumentar el número de electrones de valencia y al ocupar los orbitales de enlace. Al pasar por los elementos de la mitad de la serie de los metales de transición, los enlaces se hacen más débiles al llenar los orbitales de antienlace.

Los enlaces fuertes entre los átomos originan metales con puntos de fusión y ebullición más altos, mayores calores de fusión, mayor dureza, y así sucesivamente. Los metales con un número pequeño de electrones por átomo, como el Rb o el Cs, tienen relativamente menos orbitales de enlace metal-metal ocupados. En los metales con un gran número de electrones por átomo, como el Zn o el Cd, los orbitales de enlace metal-metal se llenan, pero al mismo tiempo se ocupa también un alto porcentaje de orbitales de antienlace metal-metal. En ambos casos, estos enlaces serán mucho más débiles comparados con los elementos que se encuentran en medio de la serie de transición, lo que impacta de manera considerable el número de propiedades físicas. Sin embargo, debemos recordar que otros factores además del número de electrones (como el radio atómico, la carga nuclear y la estructura de empaquetamiento particular del metal) desempeñan también una función al determinar las propiedades de los metales.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál elemento, W o Hg, tiene un número de electrones más grande en los orbitales de antienlace?, ¿cuál esperaría que tenga un punto de fusión más alto?

23.6 ALEACIONES

Una **aleación** es un material que contiene más de un elemento y tiene las propiedades características de los metales. La aleación de los metales es de gran importancia debido a que es una de los medios principales de modificar las propiedades de los elementos metálicos puros. Por ejemplo, casi todos los usos comunes del hierro involucran la composición de aleaciones. El bronce está formado por aleaciones de cobre y estaño, mientras que el latón es una aleación de cobre y zinc. El cobre es el mayor componente en ambas aleaciones. El oro puro es muy blando para ser utilizado en joyería, pero las aleaciones de oro y cobre son muy duras. El oro puro se describe como de 24 kilates; la aleación más común en joyería es de 14 kilates, lo que significa que es 58% oro ($\frac{14}{24} \times 100\%$). Una aleación de oro de esta composición tiene la dureza adecuada para ser utilizada en joyería. La aleación puede ser amarilla o blanca, dependiendo de los elementos agregados. En la tabla 23.2 ▼ se presentan más ejemplos de aleaciones.

Las aleaciones se pueden clasificar como aleaciones en disolución, aleaciones heterogéneas y compuestos intermetálicos. Las **aleaciones en disolución** son mezclas homogéneas en las que los componentes se dispersan al azar y de manera uniforme. Los átomos del soluto pueden tomar posiciones que normalmente ocupan los átomos del disolvente, por lo que forman *aleaciones de sustitución*. O pueden ocupar posiciones intersticiales en los "huecos" entre los átomos del disolvente y formar por tanto una *aleación intersticial*. Estos tipos aparecen diagramados en la figura 23.16 ▼.

Las aleaciones de sustitución se forman cuando los dos componentes metálicos tienen radios atómicos y características químicas de enlace similares. Por ejemplo, la plata y el oro forman tal aleación sobre el intervalo completo de composiciones posibles. Cuando dos metales difieren en sus radios por más de 15%, la solubilidad es más limitada.

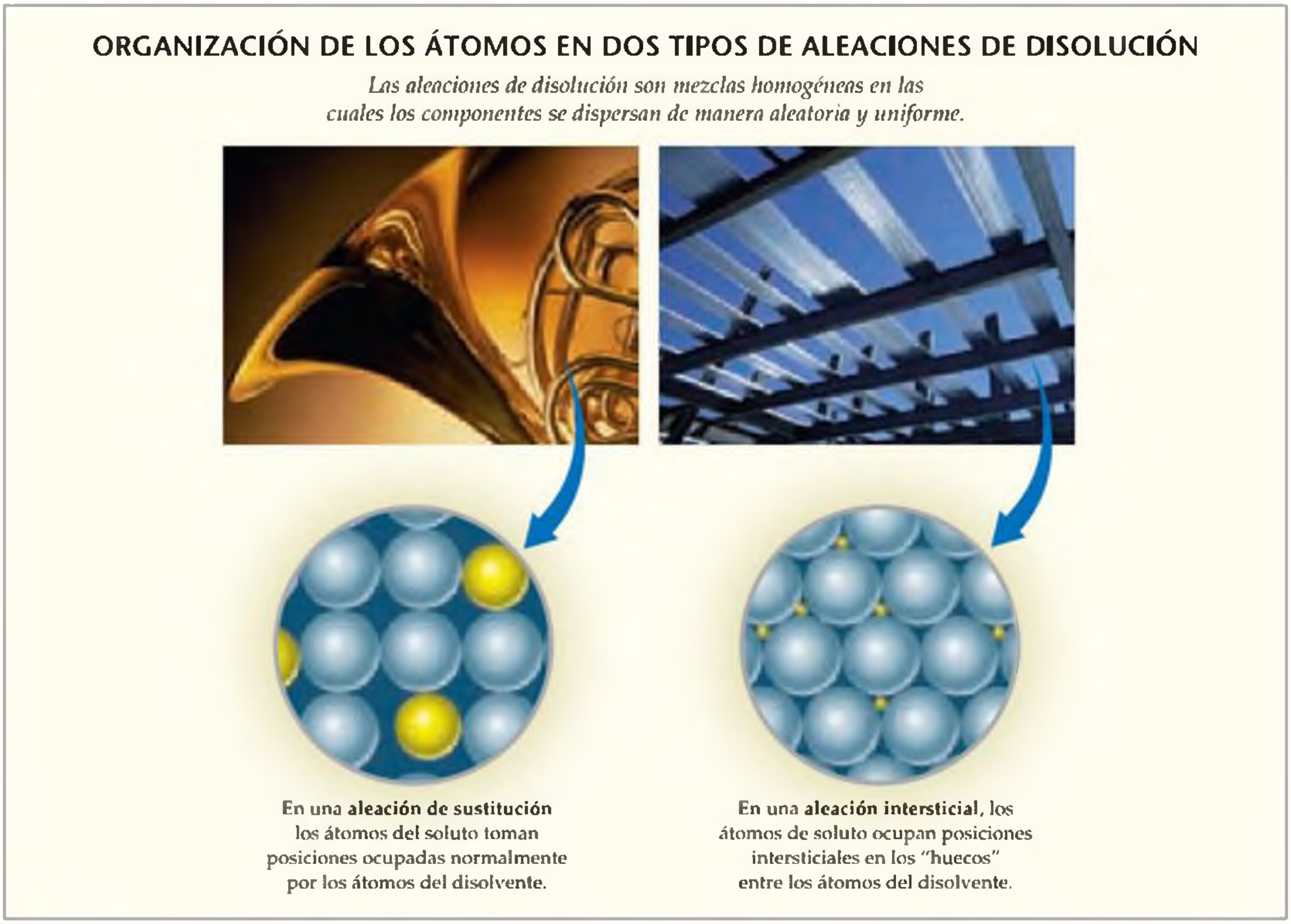
Para formar una aleación intersticial, el componente presente en las posiciones intersticiales entre los átomos del disolvente debe tener un radio atómico de enlace mucho más pequeño que los átomos del solvente. Por lo general, un elemento intersticial es un no metal que se enlaza a los átomos vecinos. La presencia de enlaces extra proporcionada por el componente intersticial ocasiona que la red metálica se torne más dura, más fuerte y menos dúctil. Por ejemplo, el acero, que es mucho más duro y fuerte que el hierro puro, es una aleación de hierro puro que contiene hasta 3% de carbono. Los *aceros blandos* contienen menos de 0.2% de carbono; son maleables y dúctiles y se utilizan para fabricar cables, limas y cadenas. Los *acero medianos* contienen 0.2-0.6% de carbono; son más duros que los aceros blandos y se usan para hacer vigas y rieles. El *acero al alto carbono*, que se utiliza en instrumentos cortantes, herramientas y resortes, contienen 0.6-1.5% de carbono. En los tres casos se pueden agregar otros elementos para formar *aceros de aleación*. Se pueden agregar vanadio y cromo para impartir fuerza y para incrementar la resistencia a la fatiga y a la corrosión. Por ejemplo, en Suecia un riel de acero que se utiliza en líneas que transportan cargadores pesados de minerales contiene 0.7% de carbono, 1% de cromo y 0.1% de vanadio.

PIÉNSELO UN POCO

¿Es de esperar que la aleación de $PdB_{0.15}$ sea una aleación de sustitución o una aleación intersticial?

TABLA 23.2 ■ Algunas aleaciones comunes

Elemento primario	Nombre de la aleación	Composición en masa	Propiedades	Usos
Bismuto	Metal de Wood	50% Bi, 25% Pb, 12.5% Sn, 12.5% Cd	Bajo punto de fusion (70 °C)	Tapón de fusibles, aspersores automáticos
Cobre	Latón amarillo	67% Cu, 33% Zn	Dúctil, se puede pulir	Artículos de ferretería
Hierro	Acero inoxidable	80.6% Fe, 0.4% C, 18% Cr, 1% Ni	Resiste la corrosión	Vajillas
Plomo	Soldadura de plomero	67% Pb, 33% Sn	Punto de fusión bajo (275 °C)	Uniones para soldar
Plata	Plata fina	92.5% Ag, 7.5% Cu	Superficie brillante	Vajillas
	Amalgama dental	70% Ag, 18% Sn, 10% Cu, 2% Hg	Fácil de moldear	Amalgamas dentales



▲ **Figura 23.16** **Aleaciones de sustitución e intersticiales.** Las esferas azules representan el metal principal; las esferas amarillas representan los demás componentes de la aleación.

Una de las aleaciones más importantes del hierro es el acero inoxidable, que contiene alrededor de 0.4% de carbono, 18% de cromo y 1% de níquel. El cromo se obtiene mediante la reducción de carbono de la cromita ($FeCr_2O_4$) en un horno eléctrico. El producto de la reducción es el *ferrocromo* ($FeCr_2$), el cual se agrega en la cantidad apropiada al hierro fundido que viene del convertidor, para lograr la composición deseada de acero. La relación de elementos presentes en el acero puede variar en gran medida, lo que imparte una variedad de propiedades físicas y químicas específicas a los materiales.

En una **aleación heterogénea** los componentes no se dispersan de manera uniforme. Por ejemplo, en la forma de acero conocida como perlita están presentes dos fases distintas (en esencia hierro puro y el compuesto Fe_3C, conocido como cementita) en capas alternadas. En general, las propiedades de las aleaciones heterogéneas dependen tanto de la composición como de la forma en la cual se forma el sólido a partir de la mezcla fundida. El enfriamiento rápido origina propiedades diferentes de las que se obtienen con un enfriamiento lento.

Compuestos intermetálicos

Los **compuestos intermetálicos** son aleaciones homogéneas que tienen propiedades y composiciones definidas. A diferencia de las aleaciones de sustitución e intersticial, los diferentes tipos de átomos en un compuesto intermetálico están ordenados en vez de estar distribuidos de manera aleatoria. En la figura 23.17 ▶ aparecen ejemplos de la estructura ordenada atómica que se ve en algunas fases intermetálicas cúbicas importantes. La estructura ordenada de los átomos en un compuesto intermetálico origina por lo general mejor estabilidad estructural y puntos de fusión más altos que

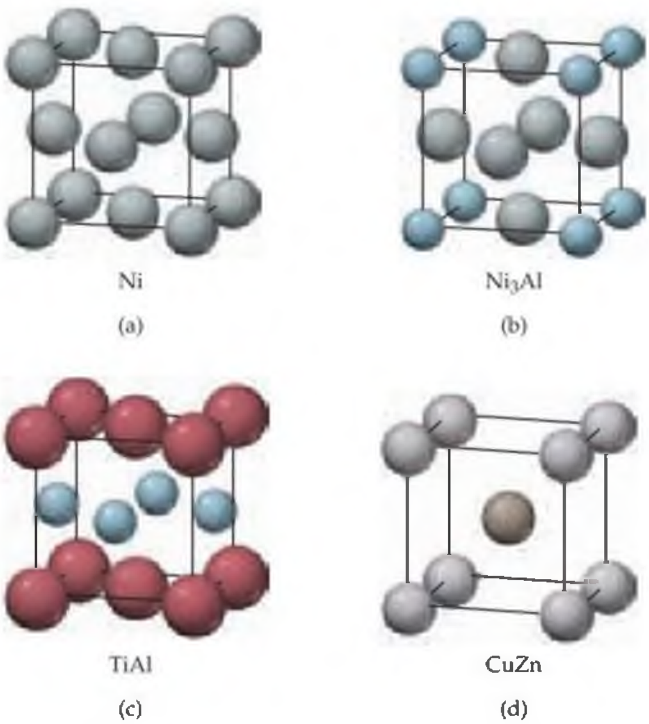


Figura 23.17 Estructuras intermetálicas ordenadas. (a) La celda unitaria cúbica centrada en la cara de un metal empaquetado cúbico compacto. (b) La estructura ordenada del Ni_3Al con átomos de níquel que aparecen en gris y átomos de aluminio en azul. (c) La estructura ordenada de TiAl con átomos de titanio que aparecen en rojo y átomos de aluminio en azul. (d) La estructura ordenada de ZnCu con átomos de cobre que aparecen en color cobre y átomos de zinc en gris.

los metales constituyentes. Estas características pueden ser atractivas para las aplicaciones a altas temperaturas. Por otro lado, con frecuencia los compuestos intermetálicos son más quebradizos que las aleaciones de sustitución.

Los compuestos intermetálicos desempeñan muchas funciones importantes en la sociedad moderna. El compuesto intermetálico Ni_3Al es un componente principal en los motores a reacción de los aviones debido a su resistencia a altas temperaturas y a su baja densidad. Las navajas de las máquinas de afeitar con frecuencia están recubiertas con Cr_3Pt, lo cual les da dureza, y permite a las navajas conservar su filo por un periodo más prolongado. Ambos compuestos tienen una estructura ordenada como muestra la figura 23.17(b). El compuesto Co_5Sm se utiliza en los imanes permanentes de los audífonos ligeros y en las bocinas de alta fidelidad debido a su gran fuerza magnética por unidad de peso. Un compuesto relacionado con la misma estructura, $LaNi_5$, se utiliza como ánodo en las baterías de níquel e hidruro metálico.

Un panorama detallado — ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

En 1961, un ingeniero naval, William J. Buechler, hizo un inesperado y afortunado descubrimiento. En busca del mejor metal para usarse en los conos de punta de los misiles, probó muchas aleaciones de metales. Una de ellas, un compuesto intermetálico de níquel y titanio, NiTi, se comportaba de manera muy extraña. Sin embargo, cuando golpeó el metal frío, se producía un ruido sordo. Sin embargo, cuando golpeaba el metal a una temperatura más alta, éste resonaba como una campana. El ingeniero Buechler sabía que la forma en que se propaga un sonido en un metal está relacionada con su estructura metálica. Claramente, la estructura de la aleación NiTi habría cambiado al subir su temperatura de frío a caliente. Al final, descubrió una aleación que tenía memoria de forma.

Los metales y las aleaciones metálicas constan de muchas áreas cristalinas diminutas (*cristalitos*). Cuando se forma el metal bajo cierta forma a temperatura elevada, los cristalitos son forzados a un arreglo en particular unos con respecto a los otros. Al enfriar un metal normal, los cristalitos quedan "asegurados" en su lugar debido a los enlaces entre ellos. Cuando el metal se dobla posteriormente, los esfuerzos resultantes pueden ser en ocasiones elásticos, como en un resorte. Sin embargo, con frecuencia el metal simplemente se deforma (por ejemplo, cuando se dobla un clavo o se arruga una hoja de papel de aluminio). En estos casos la flexión debilita los enlaces que mantienen juntos a los cristalitos, y después de repetir la flexión varias veces, el metal se rompe.

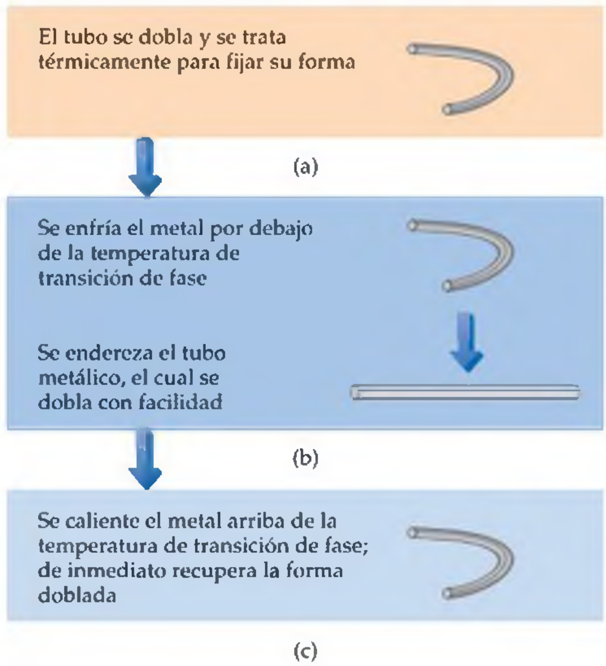
En una aleación con memoria de forma, los átomos pueden existir en dos arreglos de enlace diferentes, y representan dos fases de estado sólido diferentes. La fase de alta temperatura tiene enlaces fijos fuertes entre los átomos en los cristalitos. Por el contrario, la fase a menores temperaturas es muy flexible con respecto a los arreglos entre los átomos. De esta manera, cuando se distorsiona el metal a baja temperatura, los esfuerzos de distorsión son absorbidos *dentro* de los cristalitos mediante cambios en la red atómica. Sin embargo, en la fase a alta temperatura, la red atómica es rígida y los enlaces entre los cristalitos, como en un metal normal, absorben los esfuerzos debidos a la flexión.

continúa en la siguiente página

continúa

Para comprender cómo se comporta un metal con memoria de forma, suponga que se dobla una barra de aleación de NiTi en un semicírculo [Figura 23.18(a)▶] y luego se calienta a alrededor de 500 °C. Luego se enfría el metal por debajo de la temperatura de transición para el cambio de fase a la forma flexible de baja temperatura. Aunque el metal frío permanece en forma semicircular, como en la figura 23.18(b), ahora es bastante flexible y se puede estirar o doblar a otra forma con facilidad. Cuando el metal se calienta después y se pasa a través de un cambio de fase hacia la fase "rígida", éste "recuerda" su forma original y de inmediato la recupera como lo muestra la figura 23.18(c).

Existen muchos usos para tales aleaciones con memoria de forma. Por ejemplo, en un aparato de ortodoncia la forma curva, se puede formar a alta temperatura para que tenga la curvatura que es necesario que sigan los dientes. Luego, a baja temperatura, en donde el metal es flexible, se puede formar para que se ajuste a la boca del paciente que va a utilizarlo. Cuando se inserta el aparato en la boca y se calienta a la temperatura del cuerpo, el metal pasa a la fase rígida y ejerce una fuerza contra los dientes para intentar regresarlos a su forma original. Otros usos de los metales con memoria de forma incluyen las válvulas de cierre accionadas por calor en líneas de procesos industriales, las cuales no necesitan una fuente de energía externa. Actualmente, las aleaciones con memoria de forma se evalúan también para su uso médico en las cánulas metálicas, insertadas en venas angostas para mantenerlas abiertas. La cánula de aleación NiTi enfriada se encuentra en forma colapsada. Al calentarse en el cuerpo, la cánula se expande al tamaño original que "recuerda".



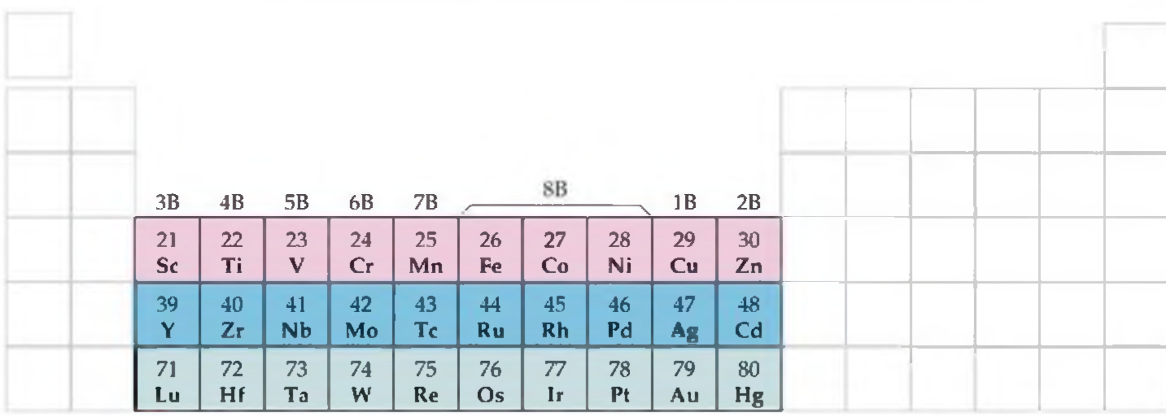
▲ **Figura 23.18 Comportamiento de una aleación con memoria de forma.**

23.7 METALES DE TRANSICIÓN

Muchos de la mayoría de los metales más importantes de la sociedad moderna son los metales de transición. Los metales de transición, que ocupan el bloque *d* de la tabla periódica (Figura 23.19▼), incluyen elementos tan conocidos como el cromo, el hierro, el níquel y el cobre. Incluyen también elementos menos conocidos que han llegado a desempeñar funciones importantes en la tecnología moderna, como los que contiene el motor de reacción de alto rendimiento que se muestra en la figura 23.1. En esta sección consideraremos algunas de las propiedades físicas y químicas de los metales de transición.

Propiedades físicas

Varias propiedades físicas de los elementos de la primera serie de transición se presentan en la tabla 23.3▶. Algunas de estas propiedades, como la energía de ionización y el radio atómico, son características de los átomos aislados. Otras, como la densidad y el punto de fusión, son características del metal sólido.

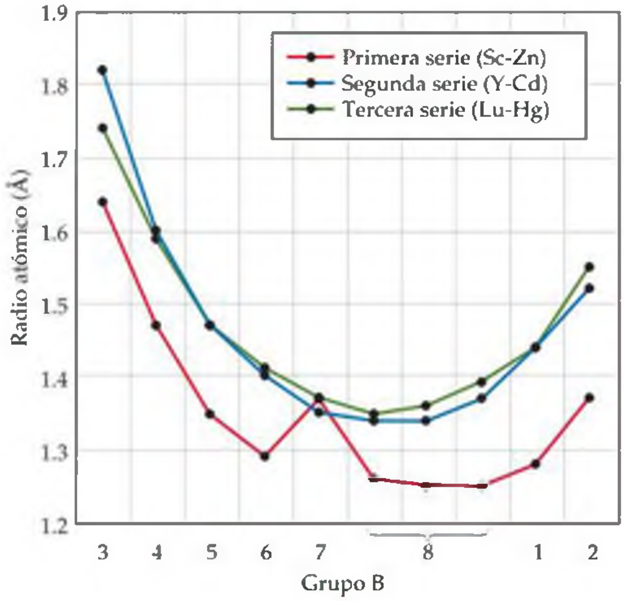


▲ **Figura 23.19 Elementos de transición de la tabla periódica.** Los metales de transición son los elementos que ocupan el bloque *d* de la tabla periódica.

TABLA 23.3 ■ Propiedades de los elementos de la primera serie de transición

Grupo:	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
Elemento:	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
Configuración electrónica	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Primera energía de ionización (kJ/mol)	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Radio en sustancias metálicas (Å)	1.64	1.47	1.35	1.29	1.37	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37
Densidad (g/cm^3)	3.0	4.5	6.1	7.9	7.2	7.9	8.7	8.9	8.9	7.1
Punto de fusión (°C)	1541	1660	1917	1857	1244	1537	1494	1455	1084	420

Las propiedades de los metales varían de manera similar a lo largo de cada serie (periodo). Ya se ha visto la evidencia de esto en los puntos de fusión y de ebullición de los metales (Figura 23.14). En la figura 23.20 ▶ se presenta otro ejemplo en donde se grafica el radio atómico en estructuras metálicas empaquetadas compactas en función del número de grupo*. La variación que se aprecia en la figura 23.20 es un resultado de dos fuerzas opuestas. Por otro lado, el aumento de la carga nuclear efectiva favorece una disminución constante en el radio al avanzar de izquierda a derecha a lo largo de cada serie de transición. Por otro lado, la fuerza del enlace metálico aumenta hasta llegar al medio de cada serie de transición y luego disminuye al llenarse los orbitales de antienlace. (Sección 23.5).Como principio general un enlace se acorta al hacerse más fuerte. ∞∞ (Sección 8.8) Para los grupos del 3B al 6B estos dos efectos funcionan de manera cooperativa y el resultado es una disminución rápida del radio. Al desplazarse en el grupo 6B los dos efectos se actúan en sentido opuesto entre sí, lo que hace más lenta la disminución y en algún momento origina el aumento en el radio.



▲ **Figura 23.20 Radios de los metales de transición.** La variación en el radio de los átomos de los metales de transición en sustancias metálicas empaquetadas compactas como una función de la posición en la tabla periódica.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de los siguientes elementos tendrá el mayor radio atómico de enlace: Cr, Mn, Re?, ¿cuál tendrá el menor?

El bloqueo parcial de la carga nuclear debido a los electrones adicionales produce un efecto importante e interesante en la tercera serie de los metales de transición. En general, el radio aumenta al moverse hacia abajo en la familia, debido al aumento del número cuántico principal de los electrones de la capa exterior. ∞∞ (Sección 7.3) Sin embargo, una vez que nos desplazamos más allá de los elementos del grupo 3B, los elementos de la segunda y tercera serie de transición tienen casi los mismos radios. Por ejemplo, en el grupo 5B, el tantalio tiene casi el mismo radio que el niobio. Este efecto tiene su origen en la serie de los lantánidos, los elementos con números atómicos del 57 al 70, que se localizan entre el Ba y Lu (vea la cubierta interior). El llenado de los orbitales 4*f* a través de los elementos lantánidos provoca un aumento constante en la carga efectiva nuclear, lo que produce una contracción en el tamaño llamada **contracción lantánida**. Esta contracción compensa justamente el aumento que esperaríamos al desplazarse de la segunda a la tercera serie. De esta manera, los metales de transición de las series segunda y tercera en cada grupo tienen aproximadamente los mismos radios a todo lo largo de las series. Por consecuencia, los metales de las series segunda y tercera en un grupo dado tienen gran similitud en sus propiedades químicas. Por ejemplo, las propiedades químicas del circonio y del hafnio son muy similares. Estos elementos siempre se presentan juntos en la naturaleza y son muy difíciles de separar.

**Observe que los radios definidos de esta manera, con frecuencia denominados radios metálicos, de alguna manera difieren de los radios covalentes definidos en la sección 7.3.*

Configuraciones electrónicas y estados de oxidación

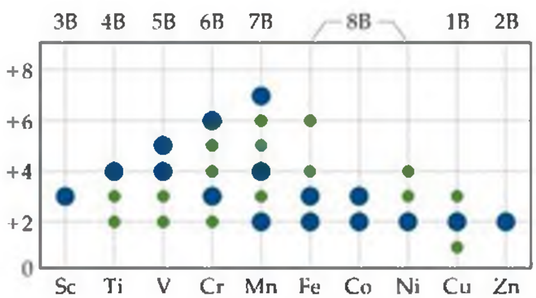
Los metales de transición deben su ubicación en la tabla periódica al llenado de las subcapas *d*. Muchas de las propiedades químicas y físicas de los metales de transición, resultan de las características únicas de los orbitales *d*. Para un átomo de metal de transición dado, los orbitales de valencia (n-1)*d* son más pequeños que los orbitales de capa de valencia *ns* y *np* correspondientes. En términos de mecánica cuántica las funciones de onda de los orbitales (n-1)*d* disminuyen más rápido al alejarse del núcleo que las funciones de onda de los orbitales *ns* y *np*. Esta característica de los orbitales *d* limita su interacción con los orbitales en los átomos vecinos, pero no tanto como para no considerarla respecto a los átomos de sus alrededores. Como resultado se comportan como electrones de valencia en muchos casos pero más como los electrones internos en otros. Los detalles dependen de la ubicación del elemento en la tabla periódica y el ambiente del átomo.

Cuando los metales de transición se oxidan, pierden sus electrones *s* externos antes de perder los electrones de la subcapa *d*. (Sección 7.4) Por ejemplo, la configuración electrónica de Fe es $[Ar]3d^6 4s^2$ mientras que la de Fe^{2+} es $[Ar]3d^6$. La formación de Fe^{3+} requiere la pérdida de un electrón 3*d*, lo que da $[Ar]3d^5$. La mayoría de los iones de los metales de transición contienen parcialmente ocupadas las subcapas *d*, lo que es responsable en gran medida de las diversas características de los metales de transición:

▲ **Figura 23.21 Sales de los iones de metales de transición y sus disoluciones.** De izquierda a derecha: Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} y Zn^{2+}.

1. Con frecuencia presentan más de un estado de oxidación estable.
2. Muchos de sus compuestos son coloridos, como lo muestra la figura 23.21 ◄. (Más adelante se explicará el origen de estos colores en el capítulo 24).
3. Los metales de transición y sus compuestos presentan propiedades magnéticas interesantes e importantes.

En la figura 23.22 ◄ aparece un resumen de los estados de oxidación comunes diferentes de cero para la primera serie de transición. Los estados de oxidación que aparecen como grandes círculos azules son aquellos que se encuentran con más frecuencia ya sea en la disolución o en los compuestos sólidos. Los que se muestran como pequeños círculos verdes son menos comunes. Observe que el Sc presenta solamente el estado de oxidación +3 y Zn presenta solamente el estado de oxidación +2. Sin embargo, los otros metales presentan una variedad de estados de oxidación. Por ejemplo, el Mn por lo general se encuentra en disolución en los estados de oxidación +2 (Mn^{2+}) y +7 (MnO_4^-). En estado sólido el estado de oxidación +4 (como en MnO_2) es común. Los estados de oxidación +3, +5 y +6 son menos comunes.

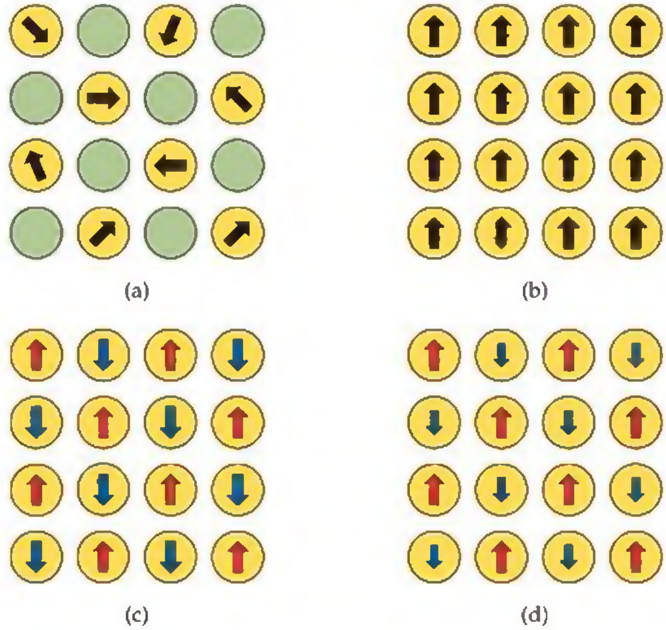


▲ **Figura 23.22 Los estados de oxidación diferentes de cero de la primera serie de transición.** Los círculos más grandes indican los estados de oxidación más comunes.

El estado de oxidación +2, que se presenta comúnmente para la mayor parte de estos metales, se debe a la pérdida de sus dos electrones 4*s* externos. Este estado de oxidación está presente para todos estos elementos excepto para el Sc, donde el ion 3+ con una configuración [Ar] es particularmente estable.

Los estados de oxidación por arriba de +2 se deben a pérdidas sucesivas de electrones 3*d*. Desde el Sc al Mn el estado de oxidación máximo aumenta de +3 a +7, lo que iguala en cada caso al número total 4*s* más 3*d* electrones en el átomo. De esta manera, el manganeso tienen un estado de oxidación máximo de 2 + 5 = +7. Al desplazarse a la derecha más allá de Mn en la primera serie de transición, disminuye el estado de oxidación máximo. Esta disminución se debe en parte a la atracción de los electrones de los orbitales *d* con el núcleo, la cual se incrementa más rápido que la atracción de los electrones del orbital *s* con el núcleo al moverse de izquierda a derecha a lo largo de la tabla periódica. Así, en cada periodo los electrones *d* se vuelven más parecidos a los internos al aumentar el número atómico. Al momento de llegar al zinc, no es posible eliminar los electrones de los orbitales 3*d* a través de

la oxidación química. En la segunda y tercera serie de transición el aumento en el tamaño de los orbitales 4*d* y 5*d* hace posible que se logren estados de oxidación máximos tan altos como +8, lo que se consigue en RuO_4 y OsO_4. En general, los estados de oxidación máximos se presentan sólo cuando los metales se combinan con los elementos más electronegativos, en especial O, F y en algunos casos Cl.



▲ **Figura 23.23 Tipos de comportamientos magnético.** (a) Paramagnético sencillo: los centros con momentos magnéticos no alineados a menos que la sustancia esté en un campo magnético. (b) Ferromagnético: donde los espines de los centros acoplados se alinean en una dirección común. (c) Antiferromagnética: en donde los espines de los centros acoplados se alinean en dirección opuesta. (d) Ferrimagnética: en donde los espines de los centros acoplados se alinean en direcciones opuestas, pero debido a que los dos centros magnéticos tienen números diferentes de electrones no apareados, los campos magnéticos no se cancelan por completo.

Magnetismo

Las propiedades magnéticas de los metales de transición y sus compuestos son interesantes e importantes. Las medidas de las propiedades magnéticas proporcionan información respecto a los enlaces químicos. Además, en la tecnología moderna se tienen muchos usos importantes de las propiedades magnéticas.

Un electrón posee un "espín" que le confiere un momento magnético, ocasionando que se comporte como un imán diminuto. ∞∞ (Sección 9.8) En un sólido diamagnético, uno en el cual todos los electrones en el sólido están apareados, los electrones de espín hacia arriba y espín hacia abajo se cancelan entre sí. Las sustancias diamagnéticas por lo general se describen como no magnéticas, pero cuando una sustancia diamagnética se coloca en un campo magnético, los movimientos de los electrones provocan que la sustancia sea repelida débilmente por el imán.

Cuando un átomo o ion posee uno o más electrones no apareados, se dice que la sustancia es *paramagnética*. ∞∞ (Sección 9.8) En un sólido paramagnético los electrones en átomos o iones adyacentes no influyen en los electrones no apareados en átomos o iones vecinos del sólido. Como resultado los momentos magnéticos en los átomos o iones individuales están orientados en forma aleatoria, como muestra la figura 23.23(a) ►. Sin embargo, cuando se colocan en un campo magnético, los momentos magnéticos se alinean casi paralelos entre sí, lo que produce una interacción de atracción neta con el imán. En consecuencia, una sustancia paramagnética es atraída hacia un campo magnético.

Cuando piensa en un imán es probable que tenga la imagen de un imán de hierro sencillo (Figura 23.24 ►). El hierro exhibe **ferromagnetismo**, una forma de magnetismo mucho más fuerte que el paramagnetismo. El ferromagnetismo se presenta cuando los electrones no apareados de los átomos o de los iones en un sólido experimentan la influencia de las orientaciones de los electrones de sus vecinos. El arreglo más estable (de menor energía) resulta cuando los espines de los electrones de átomos o iones adyacentes se alinean en la misma dirección, como se aprecia en la figura 23.23(b). Cuando un sólido ferromagnético se coloca en un campo magnético, los electrones tienden a alinearse fuertemente en una dirección paralela al campo magnético, La atracción al campo magnético que resulta puede ser casi como un millón de veces más fuerte que para una sustancia paramagnética sencilla. Cuando se elimina el campo magnético externo, las interacciones entre los electrones ocasionan que el sólido como un conjunto mantenga un momento magnético. Entonces nos referimos a esto como un *imán permanente*. Los únicos elementos de los metales de transición que presentan ferromagnetismo son Fe, Co y Ni. Muchas aleaciones presentan también ferromagnetismo, el cual en algunos casos es más fuerte que el ferromagnetismo de los metales puros. En particular, el magnetismo poderoso se encuentra en ciertos compuestos intermetálicos que contienen tanto metales de transición como metales lantánidos. Dos de los ejemplos más importantes son $SmCo_5$ y $Nd_2Fe_{14}B$.

▲ **Figura 23.24 Imanes permanentes.** Los imanes permanentes están hechos de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos.

En la figura 23.23 se describen dos tipos adicionales de magnetismo en los que intervienen los arreglos ordenados de electrones no apareados. En los materiales que presentan **antiferromagnetismo** los electrones no apareados en un átomo dado se alinean de tal manera que sus espines se orienten en dirección opuesta a los espines de los átomos vecinos, como muestra la figura 23.23(c). En una sustancia antiferromagnética los electrones con espines hacia arriba y hacia abajo se cancelan entre sí. Ejemplos de antiferromagnetismo se presentan entre los metales (como el Cr), aleaciones (como FeMn) y óxidos de metales de transición (como Fe_2O_3, $LaFeO_3$ y MnO).

Una sustancia que presenta **ferrimagnetismo** tiene características tanto de un ferromagneto como de un antiferromagneto. Al igual que un antiferromagneto, los electrones no apareados se alinean a sí mismos de tal forma que apuntan hacia la dirección opuesta de sus vecinos. Sin embargo, a diferencia del antiferromagneto los momentos magnéticos netos de los electrones con espín hacia arriba no se cancelan por completo con los electrones con espín hacia abajo. Esto puede suceder ya sea porque los centros magnéticos tienen números diferentes de electrones no apareados (por ejemplo, $NiMnO_3$), el número de sitios magnéticos alineados en una dirección es más grande que el de la dirección opuesta (por ejemplo, $Y_3Fe_5O_{12}$), o ambas (por ejemplo, Fe_3O_4). Debido a que los momentos magnéticos no se cancelan, las propiedades generales de los materiales ferrimagnéticos son muy parecidas a las que presentan los materiales ferromagnéticos.

Todos los materiales ordenados magnéticamente (ferromagnetos, ferrimagnetos y antiferromagnetos) se vuelven paramagnéticos al calentarse arriba de su temperatura crítica. Esto sucede cuando la energía térmica es suficiente para superar las fuerzas que son responsables de la orientación de los espines con respecto a sus vecinos. A esta temperatura se le llama *temperatura Curie*, T_C, para los ferromagnetos y los ferrimagnetos, y *temperatura Néel*, T_N, para los antiferromagnetos. Para Fe, Co y Ni las temperaturas Curie son de 770, 1115 y 354 °C, respectivamente.

▲ **Figura 23.25 Dos formas del ion Cr(III).** El tubo de ensayo a la izquierda contiene el ion cromo(III) hidratado violeta, $Cr(H_2O)_6^{3+}$. El tubo de ensayo a la derecha contiene el ion verde $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$.

23.8 QUÍMICA DE METALES DE TRANSICIÓN SELECTOS

Consideremos brevemente ahora parte de la química de los tres elementos comunes de la primera serie de transición: cromo, hierro y cobre. Durante la lectura del libro, procure identificar las tendencias que explican las generalizaciones descritas previamente.

Cromo

El cromo se disuelve lentamente en ácido clorhídrico o sulfúrico diluido, con desprendimiento de hidrógeno. En la ausencia del aire, la reacción resulta en la formación de una disolución azul cielo del ion cromo(II) o cromoso:

$$Cr(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Cr^{2+}(ac) + 2\,H_2(g) \qquad [23.21]$$

En presencia de aire, el ion cromo(II) se oxida rápido por el O_2 para formar el ion cromo(III). La reacción produce el ion verde $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$ (Figura 23.25 ◄). En una disolución fuertemente ácida, este ion reacciona lentamente con iones H^+ para formar el ion violeta $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (Figura 23.25), el cual con frecuencia se representa como $Cr^{3+}(ac)$. Con frecuencia la reacción general en la disolución ácida está dada simplemente como se muestra en la ecuación 23.22.

$$4\,Cr^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Cr^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) \qquad [23.22]$$

PIÉNSELO UN POCO

¿Espera que el ion Cr^{3+} contenga electrones no apareados?

El cromo se encuentra con frecuencia en disolución acuosa con estado de oxidación +6. En disolución básica el ion cromato amarillo (CrO_4^{2-}) es la más estable. En disolución ácida se forma el ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$):

$$CrO_4^{2-}(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons HCrO_4^-(ac) \qquad [23.23]$$

$$2\,HCrO_4^-(ac) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(ac) + H_2O(l) \qquad [23.24]$$

▲ **Figura 23.26 Disoluciones de cromato y dicromato.** Las disoluciones de cromato de sodio, Na_2CrO_4 (izquierda) y dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$ (derecha) ilustran la diferencia en color de los iones cromato y dicromato.

La ecuación 23.24 es una reacción de condensación en la que se separa agua a partir de dos iones $HCrO_4^-$. Ocurren reacciones similares entre los oxianiones de otros elementos, como el fósforo. ∞ (Sección 22.8) El equilibrio entre los iones dicromato y cromato se observa con facilidad debido a que el CrO_4^{2-} es amarillo brillante y el $Cr_2O_7^{2-}$ es anaranjado intenso, como se puede apreciar en la figura 23.26 ◄. El ion dicromato en disolución ácida es un agente oxidante fuerte, como lo demuestra su potencial de reducción grande y positivo. Por el contrario, el ion cromato en disolución básica no es un agente oxidante particularmente fuerte.

Hierro

Ya explicamos la metalurgia del hierro con más detalle en la sección 23.2. Aquí se considera parte de su química importante en disolución acuosa. El hierro existe en disoluciones acuosas ya sea en los estados de oxidación +2 (ferroso) o +3 (férrico). Con frecuencia se encuentra en aguas naturales debido a que éstas entran en contacto con depósitos de $FeCO_3$ ($K_{ps} = 3.2 \times 10^{-11}$). El CO_2 disuelto en el agua puede entonces ayudar a disolver el mineral:

$$FeCO_3(s) + CO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,HCO_3^-(ac) \qquad [23.25]$$

El Fe^{2+} disuelto, junto con el Ca^{2+} y el Mg^{2+}, contribuyen a la dureza del agua. ∞∞ (Sección 18.6)

Los potenciales de reducción estándar en el apéndice E indican mucho respecto al tipo de comportamiento químico que se puede esperar del hierro. El potencial para la reducción del estado +2 al metal es negativo; sin embargo, la reducción del estado +3 al +2 es positiva. Por lo tanto, el hierro debe reaccionar con ácidos que no son tan oxidantes, como el ácido sulfúrico o el ácido acético diluido para formar $Fe^{2+}(ac)$, como en efecto ocurre. Sin embargo, en presencia del aire, el $Fe^{2+}(ac)$ tiende a ser oxidado a $Fe^{3+}(ac)$, como se aprecia en la fem estándar positiva para la ecuación 23.26:

$$4\,Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l) \qquad E° = +0.46\text{ V} \qquad [23.26]$$

EJERCICIO RESUELTO 23.3 | Cómo escribir medias reacciones para una reacción de oxidación-reducción

Escriba las dos medias reacciones balanceadas para la reacción en la ecuación 23.26.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide escribir dos medias reacciones de oxidación-reducción que juntas formen una reacción de oxidación-reducción.

Estrategia: Es necesario separar las dos medias reacciones para formar la reacción balanceada dada. Podemos comenzar mejor si observamos que el Fe aparece en los estados +2 y +3 y que el oxígeno aparece en los estados de oxidación 0 y −2.

Resolución: Podemos ver que el hierro se oxida de un estado de oxidación +2 a +3. La media reacción para este proceso es

$$Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + e^-$$

El oxígeno en un medio ácido se reduce:

$$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

Para lograr una ecuación balanceada, son necesarios cuatro Fe^{2+} por cada O_2. Por lo tanto, todo lo que se requiere para obtener la ecuación 23.26 es multiplicar por 4 la media reacción de oxidación.

Comentario: Como vimos en el texto, el potencial para la oxidación de $Fe^{2+}(ac)$ es negativo, pero el potencial para la reducción de $O_2(g)$ en una disolución ácida acuosa es suficientemente positivo para superarlo, lo que provoca un potencial general positivo para la reacción de la ecuación 23.26.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Calcule el potencial estándar para la reacción de la ecuación 23.22.
Respuesta: 1.64 V.

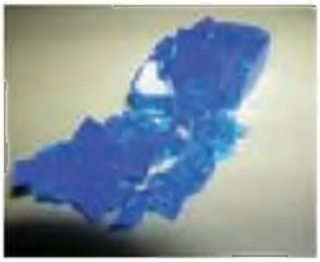
Probablemente habrá visto ejemplos en los cuales el agua que gotea de una llave o desde otra salida deja una mancha café. El color café se debe al óxido de hierro(III) insoluble, formado por la oxidación de hierro(II) presente en el agua:

$$4\,Fe^{2+}(ac) + 8\,HCO_3^-(ac) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s) + 8\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l) \qquad [23.27]$$

Cuando el metal hierro reacciona con un ácido oxidante como el ácido nítrico diluido y caliente, se forma $Fe^{3+}(ac)$ de manera directa:

$$Fe(s) + NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + NO(g) + 2\,H_2O(l) \qquad [23.28]$$

▲ **Figura 23.27 Precipitación de $Fe(OH)_3$.** La adición de una disolución de NaOH a una disolución acuosa de Fe^{3+} ocasiona la precipitación de $Fe(OH)_3$.



▲ **Figura 23.28 Cristales de sulfato de cobre(II) pentahidratado, $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$.**

▲ **Figura 23.29 Precipitación de $Cu(OH)_2$.** La adición de una disolución de NaOH a una disolución acuosa de Cu^{2+} ocasiona la precipitación de $Cu(OH)_2$.

En el estado de oxidación +3 el hierro es soluble en una disolución ácida como el ion hidratado, $Fe(H_2O)_6^{3+}$. Sin embargo, este ion se hidroliza con facilidad: (Sección 16.11)

$$Fe(H_2O)_6^{3+}(ac) \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}(ac) + H^+(ac) \quad [23.29]$$

Cuando una disolución ácida de hierro(III) se hace más básica, se forma un precipitado gelatinoso café rojizo, descrito con más exactitud como óxido hidratado, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (Figura 23.27 ◄). En esta formulación n representa un número indefinido de moléculas de agua, dependiendo de las condiciones precisas de la precipitación. Por lo general, el precipitado que se forma está representado sólo como $Fe(OH)_3$. La solubilidad de $Fe(OH)_3$ es muy baja ($K_{ps} = 4 \times 10^{-38}$). Se disuelve en una disolución fuertemente ácida pero no en una disolución básica. El hecho de que *no* se disuelva en una disolución básica es la base del proceso Bayer, en la cual el aluminio se separa de las impurezas, primordialmente el hierro(III). (Sección 23.3)

Cobre

En su química en disolución acuosa, el cobre presenta dos estados de oxidación: +1 (cuproso) y +2 (cúprico). En el estado de oxidación +1 el cobre posee una configuración electrónica $3d^{10}$. Con frecuencia las sales de Cu^+ son insolubles en agua y en su mayoría de color blanco. En una disolución acuosa el ion Cu^+ se desproporciona con facilidad:

$$2\ Cu^+(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + Cu(s) \qquad K = 1.2 \times 10^6 \quad [23.30]$$

Debido a esta reacción y a que el cobre(I) se oxida con facilidad en cobre(II) bajo la mayoría de las condiciones de la disolución, el estado de oxidación +2 es por mucho el más común.

Muchas sales de Cu^{2+}, incluyendo el $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ y $CuCl_2$, son solubles en agua. El sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$), una sal muy utilizada, tiene cuatro moléculas de agua enlazadas al ion cobre y una quinta unida al ion SO_4^{2-} por medio de enlaces por puente de hidrógeno. La sal es azul y por lo general se llama *vitriolo azul* (Figura 23.28 ◄). Las disoluciones acuosas del Cu^{2+}, en las que el ion cobre se coordina con moléculas de agua, también son azules. Entre los compuestos insolubles del cobre(II) está el $Cu(OH)_2$, el cual se forma cuando se agrega NaOH a una disolución acuosa de Cu^{2+} (Figura 23.29 ◄). Este compuesto azul pierde agua fácilmente durante el calentamiento para formar óxido de cobre(II) de color negro:

$$Cu(OH)_2(s) \longrightarrow CuO(s) + H_2O(l) \quad [23.31]$$

El CuS es uno de los compuestos menos soluble del cobre(II) ($K_{ps} = 6.3 \times 10^{-36}$). Esta sustancia negra no se disuelve en NaOH, NH_3, o ácidos no oxidantes como HCl. Sin embargo, se disuelve en HNO_3, el cual oxida el sulfuro a azufre:

$$3\ CuS(s) + 8\ H^+(ac) + 2\ NO_3^-(ac) \longrightarrow$$
$$3\ Cu^{2+}(ac) + 3\ S(s) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l) \quad [23.32]$$

Con frecuencia se agrega $CuSO_4$ al agua para detener el crecimiento de las algas y hongos, y otras preparaciones de cobre se rocían o se espolvorean en las plantas para protegerlas de los organismos inferiores e insectos. Por lo general los compuestos del cobre no son tóxicos a los humanos, excepto en grandes cantidades. Nuestra dieta diaria incluye por lo general de 2 a 5 mg de cobre.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

La mena comercial más importante del cromo es la *cromita* ($FeCr_2O_4$). **(a)** ¿Cuál es la asignación más razonable de los estados de oxidación al Fe y al Cr en esta mena? **(b)** Por debajo de los 74 K el $FeCr_2O_4$ se ordena magnéticamente de manera que los electrones no apareados en el cromo apunten en la dirección opuesta a los del hierro. ¿Qué tipo de estado magnético describe el $FeCr_2O_4$ por debajo de los 74 K?, ¿esperaría que aumentara o disminuyera el magnetismo al enfriar el $FeCr_2O_4$ a través de la transición a 74 K? **(c)** La cromita se puede reducir en un horno de arco eléctrico (el cual proporciona el calor necesario) mediante el uso de coque (carbón). Escriba una ecuación química balanceada para esta reducción, la cual forma ferrocromo ($FeCr_2$). **(d)** Dos de las formas principales del cromo en el estado de oxidación +6 son CrO_4^{2-} y $Cr_2O_7^{2-}$. Represente las estructuras de Lewis para estas especies. (*Sugerencia*: podría ser útil que considerara las estructuras de Lewis de los aniones no metálicos de la misma fórmula). **(e)** El cromo metálico se utiliza en aleaciones (por ejemplo, el acero inoxidable) y en galvanoplastia, pero el cromo solo no es muy

utilizado, en parte debido a que no es dúctil a temperaturas ordinarias. A partir de lo que hemos aprendido en el capítulo sobre el enlace metálico y sus propiedades, sugiera por qué el cromo es menos dúctil que la mayoría de los metales.

SOLUCIÓN

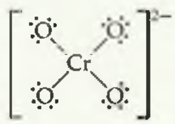
(a) Debido a que cada oxígeno tiene un número de oxidación de -2 los cuatro oxígenos representan un total de -8. Si los metales tienen números de oxidación enteros, nuestras opciones son Fe = +4 y Cr = +2, o Fe = +2 y Cr = +3. La última opción parece ser la más razonable debido a que es inusual un número de oxidación +4 para el hierro (aunque una alternativa pudiera ser que el Fe es +3 y los dos Cr tienen estados de oxidación diferentes de +2 y +3, las propiedades de la cromita indican que los dos Cr tienen el mismo número de oxidación).

(b) El Fe^{2+} y el Cr^{3+} tienen configuraciones electrónicas $[Ar]3d^6$ y $[Ar]3d^3$, respectivamente. Por lo tanto, el Fe^{2+} tendrá cuatro electrones no apareados y el Cr^{3+} tendrá tres electrones no apareados. Debido a que se alinean en direcciones opuestas, el $FeCr_2O$ será tanto antiferromagnético como ferrimagnético. Debido a que los iones poseen diferentes números de electrones no apareados así como el hecho de que existe el doble de iones de Cr^{3+} como de iones Fe^{2+}, sus espines no se cancelan entre sí, y el $FeCr_2O_4$ será ferrimagnética por debajo de los 74 K. El comportamiento magnético de un ferrimagneto es similar al de un ferromagneto, de manera que es probable ver un gran aumento en el magnetismo por debajo de los 74 K.

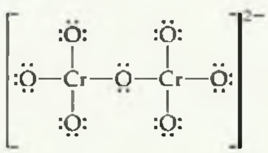
(c) La ecuación balanceada es

$$2\,C(s) + FeCr_2O_4(s) \longrightarrow FeCr_2(s) + 2\,CO_2(g)$$

(d) Se espera que en el CrO_4^{2-}, el Cr estará rodeado en forma tetraédrica por cuatro oxígenos. La configuración electrónica del átomo de Cr es $[Ar]3d^54s^1$, dado que sus seis electrones se pueden utilizar en los enlaces, muy similar al átomo S en SO_4^{2-}. Estos seis electrones se deben compartir con los cuatro átomos de O, cada uno de los cuales tiene seis electrones de capa de valencia. Además, el ion tiene una carga 2−. De esta manera, tenemos un total de 6+ 4(6) + 2 = 32 electrones de valencia para colocar en la estructura de Lewis. Si se coloca un par de electrones en cada enlace Cr—O y se agregan pares de electrones no compartidos a los oxígenos, son necesarios precisamente 32 electrones para alcanzar un octeto alrededor de cada átomo:



En el $Cr_2O_7^{2-}$ la estructura es análoga a la del ion difosfato ($P_2O_7^{4-}$), el cual se explicó en la sección 22.8. Podemos pensar que el ion $Cr_2O_7^{2-}$ está formado por una reacción de condensación como la que se presenta en la ecuación 23.24.



(e) Recuerde que el cromo, con seis electrones disponibles para formar enlaces, tiene un enlace metálico relativamente fuerte entre los metales de la serie de transición, como lo demuestran su punto de fusión elevado (Figura 23.14). Esto significa que las distorsiones de la red metálica similares a las que ocurren cuando los metales se estiran para formar alambres requerirán más energía que la de otros metales con enlaces metálicos más débiles.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 23.1 Los elementos metálicos se extraen de la **litosfera**, la porción sólida superior de nuestro planeta. Los elementos metálicos se presentan en la naturaleza en los **minerales**, que son compuestos inorgánicos sólidos que se encuentran en distintos depósitos o **menas**. Los componentes deseados de una mena se deben separar de los componentes no deseados, llamados *ganga*. La **metalurgia** se ocupa de la obtención de metales a partir de estas fuentes y de la comprensión y modificación de las propiedades de los metales.

Sección 23.2 La **pirometalurgia** es el uso de calor para provocar reacciones químicas que convierten una mena de una forma química a otra. En la **calcinación** se calienta una mena para eliminar una sustancia volátil, como al calentar una mena de carbonato para eliminar el CO_2. En la **tostación**, la mena se calienta bajo condiciones que provocan su reacción con la atmósfera del horno. Por ejemplo, las menas de sulfuro se pueden calentar para oxidar el azufre en SO_2. En un proceso de **fundición** se forman en el horno dos

o más capas de materiales insolubles entre sí. Una capa consta de metal fundido y la otra capa (**escoria**) está compuesta de minerales de silicato fundido y otros materiales iónicos como los fosfatos.

El hierro, el metal más utilizado en la sociedad moderna, se obtiene de sus menas de óxido mediante la reducción en un alto horno. El agente reductor es el carbono, en la forma de coque. La piedra caliza ($CaCO_3$) se agrega para que reaccione con los silicatos presentes en la mena cruda para formar escoria. El hierro crudo del alto horno, llamado hierro de arrabio, se lleva por lo general directamente hacia un convertidor, en donde ocurre la **refinación** para producir distintos tipos de acero. En el convertidor el hierro fundido reacciona con el oxígeno puro para oxidar los elementos que lo impurifican.

Sección 23.3 La **hidrometalurgia** es el uso de procesos químicos que ocurren en disolución acuosa para separar un mineral a partir de su mena o un elemento particular a partir de otros. En la **lixiviación**, se trata una mena con un reactivo acuoso para disolver un componente de manera selectiva. En el **proceso Bayer** el aluminio se disuelve de manera selectiva a partir de la bauxita mediante el tratamiento con una disolución de NaOH concentrada.

Sección 23.4 La **electrometalurgia** es el uso de métodos electrolíticos para preparar o purificar un elemento metálico. El sodio se prepara mediante la electrólisis de NaCl fundido en una **celda de Downs**. El aluminio se obtiene mediante el **proceso Hall-Héroult** por la electrólisis de Al_2O_3 en criolita fundida (Na_3AlF_6). El cobre se purifica a través de la electrólisis de una disolución de sulfato de cobre acuosa utilizando ánodos compuestos de cobre impuro.

Sección 23.5 Las propiedades de los metales pueden explicarse de manera cualitativa mediante el **modelo de mar de electrones**, en el cual los electrones se visualizan como si fueran libres para moverse a través de la estructura del metal. En el modelo del orbital molecular los orbitales atómicos de valencia de los átomos del metal interactúan para formar bandas de energía que están llenas parcialmente por los electrones de valencia. Las bandas que se forman a partir de los orbitales *s*, *p* y *d* de capas de valencia se traslapan de manera que todos los metales tienen bandas parcialmente llenas. Los orbitales que constituyen la banda de energía se deslocalizan sobre los átomos del metal, y sus energías están muy poco espaciadas. Debido a que las diferencias de energía entre los orbitales en la banda son tan pequeñas, la promoción de los electrones hacia orbitales de mayor energía requiere muy poca energía. Esto aumenta la alta conductividad eléctrica y térmica, así como otras propiedades metálicas características.

Sección 23.6 Las **aleaciones** son materiales que poseen propiedades características de los metales y están compuestos de más de un elemento. Por lo general, uno o más elementos metálicos son los componentes principales. Las **aleaciones en disolución** son aleaciones homogéneas en las cuales los componentes se distribuyen de manera uniforme, mientras que en las **aleaciones heterogéneas** los componentes no se distribuyen de manera uniforme; por el contrario, están presentes dos o más fases distintas con composiciones características. Las aleaciones en disolución pueden ser tanto *aleaciones de sustitución*, en donde los átomos de los diferentes metales ocupan sitios de átomos metálicos en forma aleatoria en la red, o *aleaciones intersticiales*, en donde átomos más pequeños con frecuencia no metálicos ocupan sitios intersticiales entre los átomos metálicos. Los **compuestos intermetálicos** son aleaciones homogéneas que tienen propiedades y composiciones definidas.

Secciones 23.7 y 23.8 Los metales de transición se caracterizan por un llenado incompleto de los orbitales *d*. La presencia de electrones *d* en los elementos de transición origina múltiples estados de oxidación. Al movernos a través de una serie dada de metales de transición, la atracción entre los núcleos y los electrones de valencia aumenta más rápido para los electrones que ocupan los orbitales *d* que para los electrones que ocupan los orbitales *s*. Como resultado, los últimos elementos de transición en un periodo dado tienden a adoptar estados de oxidación menores. Aunque los radios atómicos y iónicos aumentan en la segunda serie comparados con la primera, los elementos de las series segunda y tercera son similares con respecto a éstas y otras propiedades. Esta similitud se debe a la **contracción lantánida**.

La presencia de electrones no apareados en los orbitales de valencia da origen a un comportamiento magnético interesante en los metales de transición y sus compuestos. En las sustancias **ferromagnéticas**, **ferrimagnéticas** y **antiferromagnéticas** los espines de los electrones no apareados de los átomos en un sólido se ven afectados por los de los átomos vecinos. En una sustancia ferromagnética los espines apuntan todos en la misma dirección. En una sustancia antiferromagnética los espines apuntan en direcciones opuestas y se cancelan entre sí. En una sustancia ferrimagnética los espines apuntan en direcciones opuestas, pero no se cancelan por completo. Las sustancias ferromagnéticas y ferrimagnéticas se utilizan para fabricar imanes permanentes.

El capítulo concluye con un repaso conciso de la química de los tres metales de transición comunes: cromo, hierro y cobre.

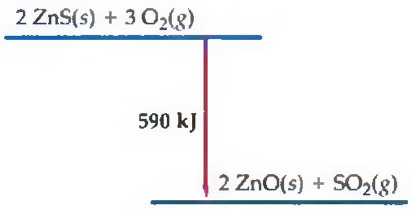
HABILIDADES CLAVE

- Comprender las diferencias entre los metales, minerales y menas.
- Escribir ecuaciones químicas balanceadas para ilustrar los tipos de reacciones que resultan cuando un mineral experimenta calcinación o tostación.
- Comprender y escribir las ecuaciones químicas balanceadas para los procesos que se utilizan para convertir una mena de hierro en acero.
- Comprender y escribir las ecuaciones químicas balanceadas para el proceso Bayer por medio del cual se separa el aluminio de otros metales, por lo general el hierro.
- Describir los procesos electrometalúrgicos utilizados para producir sodio, aluminio y cobre, y escribir ecuaciones químicas balanceadas para ellos.

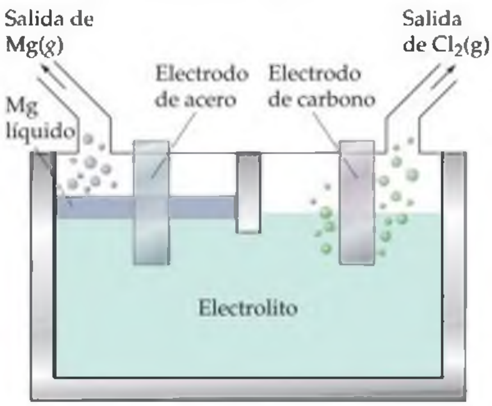
- Explicar la relación entre la estructura electrónica de los metales y sus propiedades físicas.
- Utilizar el modelo del orbital molecular para predecir de manera cualitativa las tendencias de punto de fusión, punto de ebullición y dureza de los metales.
- Explicar la manera en que difieren las aleaciones en disolución y las aleaciones heterogéneas.
- Describir las diferencias entre las aleaciones de sustitución, aleaciones intersticiales y compuestos intermetálicos.
- Familiarizarse con las tendencias periódicas en los radios y los estados de oxidación de los iones de metales de transición, incluyendo el origen y el efecto de la contracción lantánida.
- Comprender las diferencias entre el paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

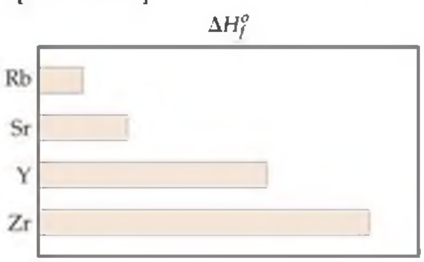
23.1 El diagrama muestra el cambio de entalpía aproximada en la tostación de ZnS? ¿La reacción de tostación provoca un aumento o una disminución en la temperatura de tostación del horno? Explique su respuesta. De acuerdo con su respuesta, ¿es necesario calentar la mena para producir la tostación? [Sección 23.2]



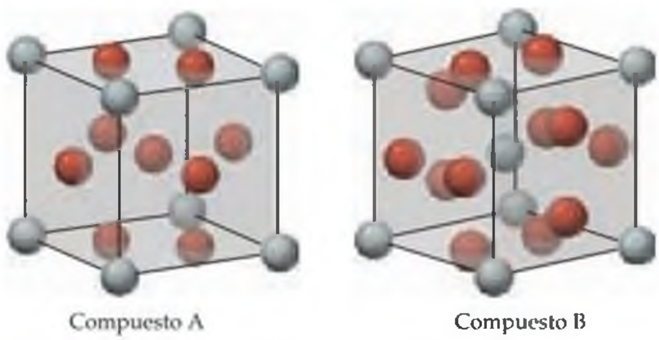
23.2 El magnesio se produce de manera comercial mediante la electrólisis de una sal fundida mediante el uso de una celda similar a la que aparece abajo: **(a)** ¿Qué sal se utiliza como electrolito? **(b)** ¿Cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo? **(c)** Escriba la reacción general de celda y las medias reacciones individuales. **(d)** ¿Qué precauciones es necesario tomar con respecto al magnesio que se forma? [Sección 23.4]



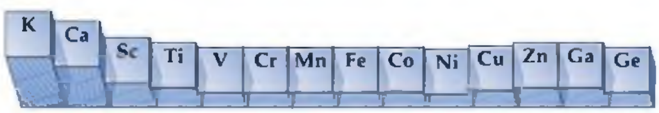
23.3 La entalpía de formación estándar de los elementos gaseosos varía entre algunos metales del cuarto periodo como aparece en la siguiente figura. ¿Es de esperar que el molibdeno gaseoso tenga una entalpía de formación estándar mayor o menor que la del circonio?, ¿qué hay con el cadmio gaseoso? [Sección 23.5]



23.4 El Nb_3Sn y el $SmCo_5$ son dos compuestos intermetálicos importantes. El Nb_3Sn es un superconductor a partir del cual se construyen los electroimanes de un instrumento de imágenes por resonancia magnética (MRI, por sus siglas en inglés), mientras que el $SmCo_5$ se utiliza para fabricar imanes permanentes poderosos. A continuación aparecen las celdas unitarias del Nb_3Sn y el $SmCo_5$. Mediante el conteo de átomos en la celda unitaria, determine las fórmulas empíricas que corresponden a cada estructura. Luego utilice esta información para determinar cuál estructura corresponde a cuál compuesto intermetálico. (*Sugerencia:* en ambas estructuras todos los átomos que aparecen se localizan ya sea en los vértices de la celda unitaria, la celda unitaria centrada en el cuerpo, o las caras de la celda unitaria). [Sección 23.6]



23.5 La gráfica que aparece a continuación muestra la variación en una importante propiedad de los metales del K hasta Ge. ¿Es esta propiedad el radio atómico, la electronegatividad o la primera energía de ionización? Explique su elección. [Sección 23.7]



23.6 **(a)** Excepto por el escandio, el cromo es el único elemento en la figura 23.22 para el cual el estado de oxidación +3 es en general más estable que +2. Explique por qué el estado de oxidación +3 es más característico del escandio. **(b)** ¿Qué tipo de magnetismo esperaría del $SrCrO_4$? **(c)** Por analogía con los iones inorgánicos del mismo tipo de formula, prediga la estructura geométrica del ion permanganato, $MnO4^-$. [Secciones 23.7 y 23.8]

EJERCICIOS

Metalurgia

23.7 Dos de los metales pesados más utilizados son el aluminio y el hierro. ¿Cuáles son las fuentes naturales más importantes de estos elementos?, ¿en qué estado de oxidación se encuentra cada metal en la naturaleza?

23.8 **(a)** La pirolusita (MnO_2) es un mineral de manganeso comercialmente importante. ¿Cuál es el estado de oxidación del Mn en este metal? **(b)** Mencione algunas de los reactivos que pudieran utilizarse para reducir esta mena al metal.

23.9 Explique con sus propias palabras qué significa la siguiente afirmación: "Esta mena consta de una concentración pequeña de calcopirita, junto con una cantidad considerable de ganga".

23.10 ¿Qué significan los siguientes términos?: **(a)** calcinación, **(b)** lixiviación, **(c)** fundición, **(d)** escoria.

23.11 Complete y balancee cada una de las siguientes ecuaciones:

(a) $Cr_2O_3(s) + Na(l) \longrightarrow$

(b) $PbCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$

(c) $CdS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta}$

(d) $ZnO(s) + CO(g) \xrightarrow{\Delta}$

23.12 Complete y balancee cada ecuación:

(a) $PbS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta}$

(b) $CoCO_3(s) \xrightarrow{\Delta}$

(c) $WO_3(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta}$

(d) $VCl_3(g) + K(l) \longrightarrow$

(e) $BaO(s) + P_2O_5(l) \longrightarrow$

23.13 Una muestra que contiene $PbSO_4$ se va a refinar a metal Pb mediante la calcinación, seguido por la tostación. **(a)** ¿Cuál producto volátil esperaría que se produjera mediante la calcinación? **(b)** Proponga una atmósfera apropiada para acompañar la tostación. **(c)** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las dos etapas.

23.14 Considere la termodinámica de la calcinación. **(a)** La siguiente ecuación es una reacción genérica que representa la calcinación de un carbonato metálico:

$$MCO_3(s) \longrightarrow MO(s) + CO_2(g)$$

¿Se espera que esta reacción se vuelva más o menos espontánea al aumentar la temperatura? **(b)** ¿Cuál es la energía libre estándar, $\Delta G°$, para la reacción correspondiente a la calcinación de $PbCO_3$ (Ecuación 23.1) a 25 °C en condiciones estándar?, ¿ésta es una reacción espontánea? Si no es así, ¿a qué temperatura se vuelve espontánea esta reacción (asuma que los valores de $\Delta H°$ y $S°$ no cambian con la temperatura)?

23.15 Utilice las cantidades termodinámicas dadas en el apéndice C para calcular $\Delta G°$, $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción que corresponde a la tostación de PbO en una atmósfera de CO (Ecuación 23.5). Aproxime las cantidades termodinámicas de Pb(l) mediante el uso de propiedades termodinámicas de Pb(s). ¿Ésta es una reacción espontánea a 25 °C bajo condiciones estándar?, ¿es exotérmica o endotérmica?

23.16 Evalúe la factibilidad para reducir TiO_2 a metal titanio por tostación en monóxido de carbono. **(a)** Escriba una reacción para este proceso. **(b)** Utilice las cantidades termodinámicas dadas en el apéndice C para calcular $\Delta G°$, $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para esta reacción. ¿Esta reacción es espontánea a 25 °C bajo condiciones estándar? **(c)** Si se asume que los valores de $\Delta H°$ y $S°$ no cambian con la temperatura, ¿a qué temperatura se hará espontáneo este proceso?, ¿cree que este proceso sería práctico?

23.17 ¿Cuál es el agente reductor principal en la reducción de la mena de hierro en un alto horno? Escriba la ecuación química balanceada para el proceso de reducción.

23.18 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la reducción de FeO y Fe_2O_3 por H_2 y por CO.

23.19 ¿Qué función desempeña cada uno de los siguientes materiales en los procesos químicos que ocurren en un alto horno?: **(a)** aire, **(b)** piedra caliza, **(c)** coque, **(d)** agua. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para ilustrar sus respuestas.

23.20 **(a)** En el proceso básico del oxígeno para la formación de acero, ¿qué reacciones dan origen el aumento de la temperatura en el convertidor? **(b)** Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la oxidación del carbono, azufre y silicio en el convertidor.

23.21 Describa la manera en que se pudiera utilizar la electrometalurgia para purificar el cobalto metálico crudo. Describa las composiciones de los electrodos y el electrolito, y escriba todas las reacciones en el electrodo.

23.22 Por lo general el estaño elemental se recupera de los depósitos de la mena casiterita (SnO_2). El óxido se reduce con carbono y el metal crudo se purifica mediante electrólisis. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para el proceso de reducción y para las reacciones en el electrodo de la electrólisis (asuma que se utiliza una disolución ácida de $SnSO_4$ como un electrolito en la electrólisis).

Metales y aleaciones

23.23 El sodio es una sustancia muy maleable, mientras que el cloruro de sodio no lo es. Explique estas diferencias en las propiedades.

23.24 El germanio tiene la misma estructura cristalina que el diamante (Figura 11.4). Basado en este hecho, ¿cree que sea probable que el germanio presente propiedades metálicas? Explique su respuesta.

23.25 Explique de qué manera el modelo de mar de electrones representa la conductividad térmica y eléctrica elevada de los metales.

23.26 **(a)** Compare las estructuras electrónicas del cromo atómico y del selenio atómico. ¿En qué aspectos son similares y en qué aspectos son diferentes? **(b)** El cromo es un metal y el selenio es un no metal. ¿Qué factores son importantes al determinar esta diferencia en las propiedades?

23.27 Las densidades de los elementos K, Ca, Sc y Ti es de 0.86, 1.5, 3.2 y 4.5 g/cm^3, respectivamente. ¿Qué factores pudieran ser de mayor importancia para determinar esta variación?, ¿qué factor piensa que será el más importante?

23.28 Explique esta tendencia en los puntos de fusión: Y 1522 °C, Zr 1852 °C, Nb 2468 °C, Mo 2617 °C.

23.29 ¿Cuál esperaría que fuese el elemento más dúctil?, **(a)** Ag o Mo, **(b)** Zn o Si. En cada caso explique su razonamiento.

23.30 ¿De qué manera puede explicar la observación de que los metales alcalinos, como el sodio y el potasio, son lo suficientemente blandos para poderse cortar con una navaja?

23.31 El estaño existe en dos formas alotrópicas: el estaño gris tiene una estructura de diamante y el estaño blanco tiene una estructura empaquetada compacta. Una de estas formas alotrópicas es un semiconductor con un espacio de banda pequeño mientras que el otro es un metal. ¿Cuál es cuál?, ¿cuál forma esperaría que tenga la distancia del enlace Sn-Sn más grande?

[23.32] La conductividad eléctrica del titanio es aproximadamente 2500 veces mayor que la del silicio. El titanio tiene una estructura empaquetada hexagonal compacta y el silicio tiene una estructura de diamante. Explique cómo se relacionan las estructuras con las conductividades eléctricas relativas de los elementos.

23.33 Defina el término *aleación*. Distinga entre aleaciones de disolución, aleaciones heterogéneas y compuestos intermetálicos.

23.34 Distinga entre las aleaciones de sustitución e intersticiales. ¿Qué condiciones favorecen la formación de las aleaciones de sustitución?

23.35 Para cada una de las siguientes composiciones de aleaciones indique si se espera que sea una aleación de sustitución, una aleación intersticial o un compuesto intermetálico: **(a)** $Fe_{0.97}Si_{0.03}$, **(b)** $Fe_{0.60}Ni_{0.40}$, **(c)** Cu_3Au.

23.36 Para cada una de las siguientes composiciones de aleaciones indique si se espera que sea una aleación de sustitución, una aleación intersticial o un compuesto intermetálico: **(a)** $Cu_{0.66}Zn_{0.34}$, **(b)** Ag_3Sn, **(c)** $Ti_{0.99}O_{0.01}$.

Metales de transición

23.37 ¿Cuáles de las siguientes propiedades se consideran mejores características de los átomos libres aislados y cuáles son características del metal?: **(a)** conductividad eléctrica, **(b)** primera energía de ionización, **(c)** radio atómico, **(d)** punto de fusión, **(e)** calor de vaporización, **(f)** afinidad electrónica.

23.38 ¿Cuál de las siguientes especies esperaría que posea propiedades metálicas?: **(a)** $TiCl_4$, **(b)** aleación de NiCo, **(c)** W, **(d)** Ge, **(e)** Hg_2^{2+}? Explique cada caso.

23.39 El circonio y el hafnio pertenecen a los elementos del grupo 4B de la segunda y tercera series de transición. Los radios de estos elementos son casi los mismos (Figura 23.20). Explique esta similitud.

23.40 ¿Qué significa el término contracción lantánida?, ¿qué propiedades de los elementos de transición son afectados por la contracción lantánida?

23.41 Escriba la fórmula para el fluoruro que corresponde al estado de oxidación más alto esperado para **(a)** Sc, **(b)** Co, **(c)** Zn, **(d)** Mo.

23.42 Escriba la fórmula del óxido que corresponde al estado de oxidación más alto esperado para **(a)** Cd, **(b)** V, **(c)** W, **(d)** Ru.

23.43 ¿Por qué el cromo presenta varios estados de oxidación en sus compuestos, mientras que el aluminio exhibe sólo el estado de oxidación +3?

23.44 El elemento vanadio presenta múltiples estados de oxidación en sus compuestos, incluyendo +2. El compuesto VCl_2 es conocido, mientras que $ScCl_2$ es desconocido. Utilice las configuraciones electrónicas y las cargas nucleares efectivas para explicar esta diferencia en el comportamiento.

23.45 Escriba la configuración electrónica esperada para **(a)** Cr^{3+}, **(b)** Au^{3+}, **(c)** Ru^{2+}, **(d)** Cu^{+}, **(e)** Mn^{4+}, **(f)** Ir^{+}.

23.46 ¿Cuál es la configuración electrónica esperada para **(a)** Ti^{2+}, **(b)** Co^{3+}, **(c)** Pd^{2+}, **(d)** Mo^{3+}, **(e)** Ru^{3+}, **(f)** Ni^{4+}?

23.47 ¿Cuál esperaría que se oxide con mayor facilidad, Ti^{2+} o Ni^{2+}?

23.48 ¿Cuál esperaría que fuera el agente reductor más fuerte, Cr^{2+} o Fe^{2+}?

23.49 ¿De qué manera la presencia de aire afecta las estabilidades relativas de los iones ferroso y férrico en disolución?

23.50 **(a)** Escriba las fórmulas químicas y los colores de los iones cromato y dicromato. **(b)** ¿Cuál de estos iones es más estable en una disolución ácida? **(c)** ¿Qué tipo de reacción está involucrada en su interconversión en la disolución?

23.51 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para la reacción entre el hierro y **(a)** ácido clorhídrico, **(b)** ácido nítrico.

23.52 El MnO_2 reacciona con HCl acuoso para producir $MnCl_2(ac)$ y el gas cloro. **(a)** Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. **(b)** ¿Es ésta una reacción de oxidación-reducción? Si es así, identifique los agentes reductor y oxidante.

23.53 A nivel atómico, ¿qué distingue a un material paramagnético de uno diamagnético?, ¿cómo se comporta cada uno de ellos en un campo magnético?

23.54 A nivel atómico, ¿qué distingue a un material antiferromagnético de uno diamagnético?

23.55 **(a)** A nivel atómico, ¿qué distingue a los materiales ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos de los demás? **(b)** ¿Cuál de estos tipos de materiales magnéticos *no se pueden* utilizar para hacer un imán permanente?

23.56 Los dos minerales de óxido de hierro más importantes son la magnetita, Fe_3O_4 y la hematita, Fe_2O_3. Uno es un material ferrimagnético, mientras que el otro es un material antiferromagnético. **(a)** Según los estados de oxidación del hierro, ¿cuál podría ser el más ferrimagnético? **(b)** ¿Sería posible utilizar los campos magnéticos para separar estos minerales?

EJERCICIOS ADICIONALES

23.57 Escriba una ecuación química para la reacción que ocurre cuando el PbS se tuesta en el aire. ¿Por qué una planta de ácido sulfúrico podría localizarse cerca de una planta que tuesta menas de sulfuro?

23.58 Explique por qué los metales aluminio, magnesio y sodio se obtienen mediante electrólisis y no mediante reducción con los agentes reductores químicos.

23.59 Haga una lista de los agentes reductores químicos utilizados en la producción de metales, como se describe en este capítulo. Para cada uno de ellos, identifique un metal que se pueda formar mediante el uso de dicho agente reductor.

23.60 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para cada una de las siguientes descripciones verbales: **(a)** El oxitricloruro de vanadio ($VOCl_3$) se forma por la reacción de cloruro de vanadio(III) con oxígeno. **(b)** El óxido de niobio(V) se reduce al metal con gas hidrógeno. **(c)** El ion hierro(III) en disolución acuosa se reduce a ion hierro(II) en presencia de polvo de zinc. **(d)** El cloruro de niobio(V) reacciona con agua para producir cristales de ácido nióbico ($HNbO_3$).

23.61 Escriba una ecuación química balanceada que corresponda con cada una de las siguientes descripciones verbales: **(a)** El $NiO(s)$ se solubiliza lixiviándolo con ácido sulfúrico acuoso. **(b)** Después de la concentración, una mena que contiene el mineral carrolita ($CuCo_2S_4$) se lixivia con ácido sulfúrico acuoso para producir una disolución que contenga iones cobre y iones cobalto. **(c)** El dióxido de titanio se trata con cloro en presencia de carbono como agente reductor para formar $TiCl_4$. **(d)** Bajo presión de oxígeno el $ZnS(s)$ reacciona a 150 °C con ácido sulfúrico acuoso para formar sulfato de zinc soluble, con deposición de azufre elemental.

23.62 El cobre crudo que es sujeto a electrorrefinación contiene telurio como impureza. El potencial de reducción estándar entre el telurio y su estado de oxidación mínimo común, Te^{4+}, es

$$Te^{4+}(ac) + 4\,e^- \longrightarrow Te(s) \qquad E^\circ_{rojo} = 0.57\text{ V}$$

Dada esta información, describa el destino probable de las impurezas de telurio durante la electrorrefinación.

23.63 ¿Por qué el estado de oxidación +2 es común entre los metales de transición?, ¿por qué tantos metales de transición presentan una variedad de estados de oxidación?

[23.64] Escriba las ecuaciones químicas balanceadas que correspondan con las etapas de la siguiente explicación breve de la metalurgia del molibdeno. El molibdeno se presenta primordialmente como sulfuro, MoS_2. Al hervir con ácido nítrico concentrado, se obtiene un residuo blanco de MoO_3. Éste es un óxido ácido; cuando se disuelve en amoniaco concentrado caliente en exceso, al enfriar se cristaliza en molibdato de amonio. Al calentar el molibdato de amonio, se obtiene MoO_3. Al calentar posteriormente a 1200 °C en hidrógeno, se obtiene un polvo gris de molibdeno metálico.

23.65 Tanto el antimonio como el niobio poseen cinco electrones de capa de valencia y son conductores metálicos. ¿Qué elemento esperaría que fuera un mejor conductor de electricidad?

[23.66] Por lo general la introducción de carbono en una red metálica da como resultado una sustancia más dura, medos dúctil y con baja conductividad eléctrica y térmica. Explique por qué podría ser esto.

23.67 Las estabilidades termodinámicas de los tres complejos $Zn(H_2O)_4{}^{2+}$, $Zn(NH_3)_4{}^{2+}$ y $Zn(CN)_4{}^{2-}$, aumenta del complejo H_2O al NH_3 y al CN^-. ¿Cómo esperaría que se comparen los potenciales de reducción de estos tres complejos?

23.68 Indique si cada uno de los compuestos siguientes esperaría que fuera diamagnético o paramagnéticos y dé una explicación para su respuesta en cada caso: **(a)** $NbCl_5$, **(b)** $CrCl_2$, **(c)** $CuCl$, **(d)** RuO_4, **(e)** $NiCl_2$.

[23.69] Asociado con cada sólido ferromagnético existe una temperatura conocida como su temperatura Curie. Al calentarse por arriba de su temperatura Curie, la sustancia no presenta ya ferromagnetismo pero se vuelve paramagnética. Utilice la teoría cinética molecular de los sólidos para explicar esta observación.

23.70 Asociada con cada sólido antiferromagnético existe una temperatura conocida como su temperatura Néel. Al calentarse por arriba de su temperatura Néel el comportamiento magnético cambia de antiferromagnético a paramagnético. Por el contrario, las sustancias diamagnéticas en general no se vuelven paramagnéticas al calentarse. ¿De qué manera explica esta diferencia de comportamiento?

23.71 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para cada una de las siguientes reacciones características del manganeso elemental: **(a)** Reacciona con HNO_3 acuoso para formar una disolución de nitrato de manganeso(II). **(b)** Cuando el nitrato de manganeso(II) se calienta a 450 K, se descompone en MnO_2. **(c)** Cuando se calienta MnO_2 a 700 K, se descompone en Mn_3O_4. **(d)** Cuando el $MnCl_2$ sólido reacciona con $F_2(g)$, forma MnF_3 (uno de los productos es ClF_3).

[23.72] De acuerdo con la química descrita en este capítulo y en otros, proponga las ecuaciones químicas balanceadas para la siguiente secuencia de reacciones en las que interviene el níquel: **(a)** La mena de milerita, la cual contiene NiS, se tuesta en una atmósfera de oxígeno para producir un óxido. **(b)** El óxido se reduce al metal, con el uso de coque. **(c)** Al disolver el metal en ácido clorhídrico produce una disolución verde. **(d)** Al agregar hidróxido de sodio en exceso a la disolución provoca la precipitación de un material verde gelatinoso. **(e)** Al calentarse, el material verde pierde agua y produce un polvo verde.

[23.73] Indique si cada uno de los siguientes sólidos pudiera ser un aislante, un conductor metálico o un semiconductor: **(a)** TiO_2, **(b)** Ge, **(c)** Cu_3Al, **(d)** Pd, **(e)** SiC, **(f)** Bi.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

23.74 **(a)** Una carga de 3.3×10^6 kg de material que contiene 27% de Cu_2S y 13% de FeS se agrega a un convertidor y se oxida. ¿Cuál es la masa de $SO_2(g)$ que se forma? **(b)** Cuál es la proporción molar de Cu y Fe en la mezcla resultante de óxidos? **(c)** ¿Cuáles son las fórmulas probables de los óxidos formados en las reacciones de oxidación, asumiendo un exceso de oxígeno? **(d)** Escriba las ecuaciones balanceadas para representar cada una de las reacciones de oxidación.

23.75 Mediante el uso de los conceptos que se explicaron en el capítulo 13, indique por qué el metal fundido y las fases de escoria que se forman en el alto horno que aparecen en la figura 23.4 son inmiscibles.

23.76 En un proceso electrolítico el sulfuro de níquel se oxida en una reacción de dos etapas:

$$Ni_3S_2(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,NiS(s) + 2\,e^-$$

$$NiS(s) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + S(s) + 2\,e^-$$

¿Qué masa de Ni^{2+} se produce en la disolución al pasar una corriente de 67 A por un periodo de 11.0 h, asuma que la celda tiene un 90% de eficiencia.

[23.77] **(a)** Mediante el uso de los datos en el apéndice C, estime el cambio de energía libre para la siguiente reacción a 1200 °C:

$$Si(s) + 2\,MnO(s) \longrightarrow SiO_2(s) + 2\,Mn(s)$$

(b) ¿Qué le indica el valor sobre la posibilidad para llevar a cabo esta reacción a 1200 °C?

[23.78] **(a)** En el convertidor utilizado para la formación de acero (Figura 23.6), se insufla gas oxígeno a altas temperaturas directamente a un contenedor de hierro fundido. El hierro se convierte en herrumbe al exponerlo al aire a temperatura ambiente, pero el hierro no se oxida demasiado en el convertidor. Explique por qué sucede eso. **(b)** El oxígeno que se introduce al convertidor reacciona con distintas impurezas, particularmente con el carbono, el fósforo, el azufre, el silicio y metales impurificados. ¿Cuáles son los productos de estas reacciones y dónde terminan en el proceso?

23.79 El cobre(I) es un estado de oxidación no común en una disolución ácida acuosa debido a que el $Cu^+(ac)$ se desproporciona en Cu^{2+} y Cu. Utilice los datos del apéndice E para calcular la constante de equilibrio para la reacción:

$$2\,Cu^+(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + Cu(s)$$

23.80 La reducción de los óxidos metálicos se completa con frecuencia mediante el uso de monóxido de carbono como agente reductor. El carbono (coque) y el dióxido de carbono por lo general están presentes, dando lugar a la siguiente reacción:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$$

Mediante el uso de los datos del apéndice C, calcule la constante de equilibrio para esta reacción a 298 K y a 2000 K, asumiendo que las entalpías y las entropías de formación no dependen de la temperatura.

23.81 Un proceso importante en la metalurgia del titanio es la reacción entre el dióxido de titanio y el cloro en presencia del carbono, el cual actúa como agente reductor, y da lugar a la formación de $TiCl_4$ gaseoso. **(a)** Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción y utilícela con los valores que aparecen en el apéndice C para calcular el cambio de entalpía estándar para esta reacción. ¿Es una reacción exotérmica o endotérmica? **(b)** Escriba una reacción para la reacción directa entre el dióxido de titanio y el cloro para formar $TiCl_4$ y oxígeno. ¿Esta reacción es exotérmica o endotérmica?

23.82 El magnesio se obtiene mediante la electrólisis de $MgCl_2$. **(a)** ¿Por qué no se utiliza una disolución acuosa de $MgCl_2$ en la electrólisis? **(b)** Muchas celdas están conectadas en paralelo mediante líneas de cobre extensas que transportan la corriente a las celdas. Asumiendo que las celdas tienen una eficiencia del 96% al generar los productos deseados en la electrólisis, ¿qué masa de Mg se forma al pasar una corriente de 97,000 A durante un periodo de 24 h?

23.83 El fluoruro de vanadio(V) es una sustancia incolora que funde a 19.5 °C y hierve a 48.3 °C. Por otro lado, el fluoruro de vanadio(III), tiene un color amarillo-verdoso y se funde a 800 °C. **(a)** Sugiera una estructura y enlace para el VF_5 que explique sus puntos de fusión y ebullición. ¿Puede identificar un compuesto de un elemento no metálico que quizá tenga la misma estructura? **(b)** El VF_3 se prepara por la acción de HF sobre VCl_3 caliente. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. **(c)** Mientras que el VF_5 es un compuesto conocido, los otros halogenuros de vanadio(V) son desconocidos. Sugiera por qué estos compuestos podrían ser inestables. (*Sugerencia:* la razones podrían tener que ver con el tamaño y factores electrónicos).

23.84 La galvanización de láminas de hierro se puede llevar a cabo de manera electrolítica mediante el uso de una celda electrolítica que contiene una disolución de sulfato de zinc. La lámina actúa como el cátodo y se utiliza un ánodo de grafito. Calcule el costo de la electricidad requerida para colocar una capa de zinc a 0.49 mm a ambos lados de una lámina de hierro de 2.0 m de ancho y 80 m de largo si la corriente es de 30 A, el voltaje es de 3.5 V y la eficiencia de la energía del proceso es de 90%. Asuma que el costo de la electricidad es de $0.082 por kilowatt/hora. La densidad del zinc es 7.1 g/cm^3.

23.85 Como se mencionó en el libro, el Ni_3Al se utiliza en las turbinas de los motores de avión debido a su fuerza y baja densidad. El metal níquel tiene una estructura cúbica empaquetada compacta con una celda unitaria cúbica centrada en la cara, mientras que Ni_3Al tiene la estructura cúbica ordenada que aparece en la figura 23.17(b). La longitud del borde de la celda unitaria cúbica es de 3.53 Å para el níquel y 3.56 Å para el Ni_3Al. Utilice estos datos para calcular y comparar las densidades de estos dos materiales.

[23.86] La plata se encuentra como Ag_2S en la mena argentita. **(a)** Mediante el uso de los datos de la tabla 17.1 y el apéndice D.3, determine la constante de equilibrio para la cianuración de Ag_2S a $Ag(CN)_2^-$. **(b)** Basado en su respuesta del inciso (a), ¿consideraría que la cianuración es un medio práctico para lixiviar la plata a partir de la mena argentita? **(c)** La plata se encuentra también como AgCl en el mineral cerargirita. ¿Será factible el uso de la cianuración como proceso de lixiviación para esta mena?

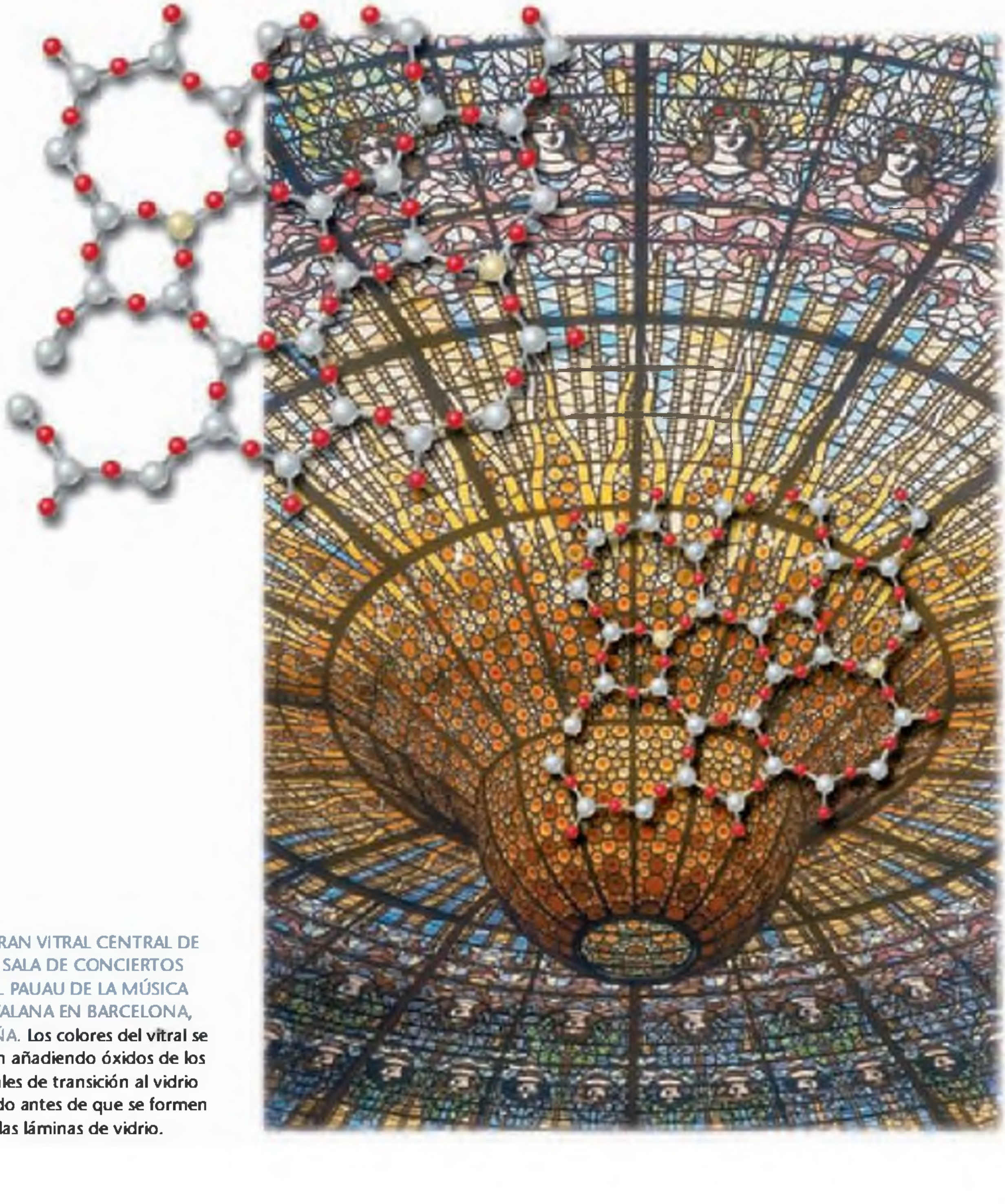
[23.87] Los calores de atomización, ΔH_{atom} en kJ/mol, de la primera serie de transición de los elementos son los siguientes:

Elemento	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
ΔH_{atom}	178	378	471	515	397	281	415	426	431	338

(a) Escriba una ecuación para el proceso que tiene que ver con la atomización, y describa los cambios electrónicos y estructurales que suceden. **(b)** El ΔH_{atom} varía de manera irregular después de la serie V. ¿De qué manera puede explicar esto, al menos en parte, mediante las configuraciones electrónicas de los átomos gaseosos? (*Sugerencia:* recuerde las explicaciones de las secciones 6.8 y 6.9).

CAPÍTULO 24

QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN



EL GRAN VITRAL CENTRAL DE LA SALA DE CONCIERTOS DEL PAUAU DE LA MÚSICA CATALANA EN BARCELONA, ESPAÑA. Los colores del vitral se logran añadiendo óxidos de los metales de transición al vidrio fundido antes de que se formen las láminas de vidrio.

A CONTINUACIÓN...

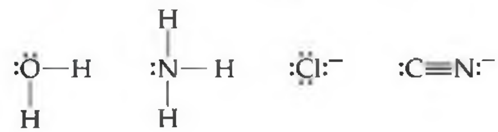
LOS COLORES ASOCIADOS CON LA QUÍMICA SON HERMOSOS E INFORMATIVOS, ya que nos proporcionan una idea de la estructura y enlaces de la materia. Los compuestos de los metales de transición constituyen un grupo importante de sustancias coloridas. Algunas de ellas se utilizan como pigmentos de pinturas; otros producen los colores del vidrio y de las piedras preciosas. Por ejemplo, los colores del vitral que aparece en la fotografía que inicia este capítulo se deben principalmente a compuestos de los metales de transición. ¿Por qué estos compuestos tienen color y por qué estos colores cambian cuando cambian los iones o moléculas enlazados al metal? La química que estudiaremos en este capítulo nos ayudará a responder estas preguntas.

En capítulos anteriores vimos que los iones metálicos pueden funcionar como ácidos de Lewis, formando enlaces covalentes con una variedad de iones y moléculas que funcionan como bases de Lewis. ∞ (Sección 16.11) Hemos encontrado muchos iones y compuestos que resultan de tales interacciones. Por ejemplo, explicamos al $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ y al $[Ag(NH_3)_2]^+$ cuando abordamos el tema de equilibrio en las secciones 16.11 y 17.5. La hemoglobina es un importante compuesto de hierro responsable de la capacidad de la sangre para transportar oxígeno. ∞ (Secciones 13.6 y 18.4) En la sección 23.3 vimos que la hidrometalurgia depende de la formación de especies como el $[Au(CN)_2]^-$. En este capítulo nos enfocaremos en la abundante e importante química asociada con tales interacciones complejas de metales rodeados por iones y moléculas. A los compuestos metálicos de este tipo se les conoce como *compuestos de coordinación*.

24.1 COMPLEJOS METÁLICOS

Especies como el $[Ag(NH_3)_2]^+$ que son interacciones formadas por un ion metálico central enlazado a un grupo de moléculas o iones circundantes se conocen como **complejos metálicos**, o simplemente *complejos*. Si el complejo tiene una carga neta, por lo regular se le llama *ion complejo*. ∞ (Sección 17.5) A los compuestos que contienen complejos se les conoce como **compuestos de coordinación**. La mayoría de los compuestos de coordinación que estudiaremos contienen iones de metales de transición, aunque los iones de otros metales también pueden formar complejos.

Las moléculas o iones que se enlazan al ion metálico de un complejo se conocen como **ligandos** (de la palabra latina *ligare*, que significa "enlazar"). Hay dos ligandos NH_3 enlazados al Ag^+ en el $[Ag(NH_3)_2]^+$. Cada ligando funciona como una base de Lewis, donando un par de electrones al metal para formar un enlace con el metal. ∞ (Sección 16.11) Así, cada ligando tiene al menos un par de electrones de valencia no compartido, como ilustran los siguientes ejemplos:



Estos ejemplos muestran que la mayoría de los ligandos son moléculas polares o aniones. Al formar un complejo, se dice que los ligandos *se coordinan* al metal.

El desarrollo de la química de coordinación: teoría de Werner

Debido a que los compuestos de los metales de transición presentan colores hermosos, la química de estos elementos cautivó en gran medida a los químicos, incluso antes de que surgiera la tabla periódica. A finales del siglo XVIII y durante el siglo XIX se aislaron y estudiaron muchos compuestos de coordinación. Estos compuestos mostraron propiedades que eran enigmáticas desde la perspectiva de las teorías de enlaces de aquella época. Por ejemplo, la tabla 24.1 ▼, presenta una serie de compuestos que resultan de la reacción de cloruro de cobalto(III) con amoniaco. Estos compuestos tienen colores increíblemente distintos. Incluso los dos últimos mencionados, cuya fórmula es $CoCl_3 \cdot 4\ NH_3$, tienen colores diferentes.

Las formulaciones modernas de estos compuestos se basan en diversas líneas de evidencia experimental. Por ejemplo, todos los compuestos de la tabla 24.1 son electrolitos fuertes (Sección 4.1), pero producen diferentes números de iones cuando se disuelven en agua. La disolución de $CoCl_3 \cdot 6\ NH_3$ en agua forma cuatro iones por unidad formular (es decir, el ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ y tres iones Cl^-), mientras que el $CoCl_3 \cdot 5\ NH_3$ genera sólo tres iones por unidad formular (es decir, el ion $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ y dos iones Cl^-). Además, la reacción de los compuestos de nitrato de plata acuoso en exceso ocasiona la precipitación de cantidades variables de $AgCl(s)$; la precipitación de $AgCl(s)$ de esta forma con frecuencia se utiliza para probar el número de iones Cl^- "libres" en un compuesto iónico. Cuando el $CoCl_3 \cdot 6\ NH_3$ se trata con $AgNO_3(ac)$ en exceso, se producen 3 moles de $AgCl(s)$ por cada mol de complejo, por lo que los tres iones Cl^- de la fórmula pueden reaccionar para formar $AgCl(s)$. En contraste, cuando el $CoCl_3 \cdot 5\ NH_3$ se trata con $AgNO_3\ (ac)$ de forma análoga, sólo se precipitan 2 moles de $AgCl(s)$ por cada mol de complejo; uno de los iones Cl^- del compuesto no reacciona para formar $AgCl(s)$. Estos resultados se resumen en la tabla 24.1.

TABLA 24.1 ■ Propiedades de algunos complejos de cobalto(III) con amoniaco

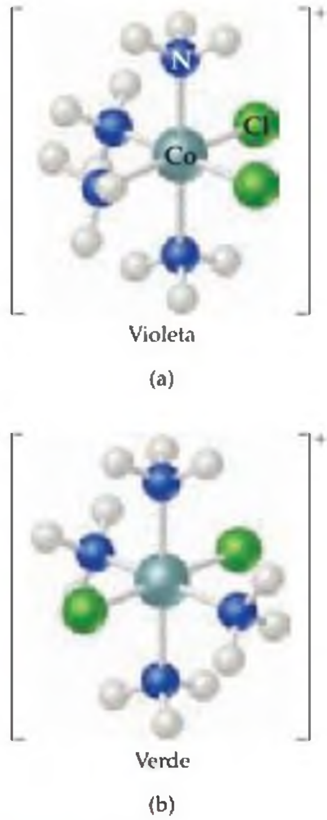
Formulación original	Color	Iones por unidad formular	Iones Cl^- "libres" por unidad formular	Formulación moderna
$CoCl_3 \cdot 6\ NH_3$	Anaranjado	4	3	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3 \cdot 5\ NH_3$	Púrpura	3	2	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$CoCl_3 \cdot 4\ NH_3$	Verde	2	1	*trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
$CoCl_3 \cdot 4\ NH_3$	Violeta	2	1	*cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

En 1893 el químico suizo Alfred Werner (1866-1919) propuso una teoría que explicó con éxito las observaciones de la tabla 24.1. Esta teoría se volvió el fundamento para comprender la química de coordinación. Werner propuso que los iones metálicos presentan tanto valencias "primarias" como "secundarias". La valencia primaria es el estado de oxidación del metal, la cual es +3 en el caso de los complejos de la tabla 24.1. (Sección 4.4) La valencia secundaria es el número de átomos enlazados directamente al ion metálico, al que también se le llama **número de coordinación**. Para estos complejos de cobalto, Werner dedujo un número de coordinación de 6 con los ligandos en un arreglo octaédrico alrededor del ion Co^{3+} (Figura 9.9).

La teoría de Werner proporcionó una hermosa explicación para los resultados de la tabla 24.1. Las moléculas de NH_3 en los complejos son ligandos que están unidos al ion Co^{3+}; si hay menos que seis moléculas de NH_3, los ligandos restantes son iones Cl^-. El metal central y los ligandos enlazados a él constituyen la esfera de **coordinación del complejo**. Para escribir la fórmula química de un compuesto de coordinación, Werner sugirió utilizar corchetes (o paréntesis rectangular) para separar a los grupos que se encuentran dentro de la esfera de coordinación de otras partes del compuesto. Por lo tanto propuso que el $CoCl_3 \cdot 6\,NH_3$ y el $CoCl_3 \cdot 5\,NH_3$ se escriben de mejor forma como $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ y $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, respectivamente. Además propuso que los iones cloruro que son parte de la esfera de coordinación están enlazados con tanta fuerza que no se disocian cuando el complejo se disuelve en agua. Entonces, la disolución de $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ en agua produce un ion $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ y dos iones Cl^-; sólo los dos iones "libres" Cl^- son capaces de reaccionar con $Ag^+(ac)$ para formar $AgCl(s)$.

Las ideas de Werner también explicaron por qué hay dos formas diferentes del $CoCl_3 \cdot 4\,NH_3$. Utilizando los postulados de Werner formulamos el compuesto como $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Como muestra la figura 24.1 ►, hay dos formas distintas de enlazar los ligandos del complejo $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, llamadas formas *cis* y *trans*. En el *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ los dos ligandos cloruro ocupan vértices adyacentes del arreglo octaédrico. En el *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ los cloruros se encuentran en posiciones opuestas entre sí. Como vimos en la tabla 24.1, la diferencia entre estos arreglos ocasiona que los compuestos tengan colores diferentes.

El conocimiento que Warner proporcionó acerca de los enlaces de los compuestos de coordinación es incluso más notable cuando nos damos cuenta de que su teoría es anterior a los conceptos de Lewis sobre los enlaces covalentes por más de 20 años! Debido a su enorme contribución a la química de coordinación, en 1913 Werner obtuvo el premio nobel de química.



▲ **Figura 24.1 Las dos formas (isómeros) del $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.** (a) En el *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ los dos ligandos Cl ocupan vértices adyacentes del octaedro, mientras que (b) en el *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ se encuentran en posiciones opuestas entre sí.

EJERCICIO RESUELTO 24.1 | Identificación de la esfera de coordinación de un complejo

El paladio(II) tiende a formar complejos con un número de coordinación de 4. Uno de estos compuestos en un principio se formuló como $PdCl_2 \cdot 3\,NH_3$. **(a)** Sugiera la formulación del compuesto de coordinación adecuada para este compuesto. **(b)** Suponga que una disolución acuosa del compuesto se trata con $AgNO_3(ac)$ en exceso. ¿Cuántos moles de $AgCl(s)$ se forman por cada mol de $PdCl_2 \cdot 3\,NH_3$?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con el número de coordinación del Pd(II) y una fórmula química que indica que el NH_3 y el Cl^- son los ligandos potenciales. Se nos pide determinar **(a)** qué ligandos están unidos al Pd(II) en el compuesto y **(b)** cómo se comporta el compuesto frente al $AgNO_3$ en disolución acuosa.

Estrategia: **(a)** Debido a su carga, los iones Cl^- pueden estar en la esfera de coordinación, en donde están enlazados directamente al metal, o fuera de la esfera de coordinación, donde están enlazado de forma iónica al complejo. Como los ligandos NH_3 son neutros, deben estar en la esfera de coordinación. **(b)** Los cloruros que se encuentran en la esfera de coordinación no precipitarán como AgCl.

Resolución:

(a) Por analogía con los complejos de amoniaco del cobalto(III), predecimos que los tres grupos NH_3 del $PdCl_2 \cdot 3\,NH_3$ funcionan como ligandos unidos al ion Pd(II). El cuarto ligando alrededor del Pd(II) es uno de los iones cloruro. El segundo ion cloruro no es un ligando; sólo funciona como un anión de este compuesto iónico. Concluimos que la formulación correcta es $[Pd(NH_3)_3Cl]Cl$.

(b) El ion cloruro que funciona como un ligando no precipitará como $AgCl(s)$ después de la reacción con $AgNO_3(ac)$. Entonces, sólo el único Cl^- "libre" puede reaccionar. Por lo tanto esperamos que se produzca 1 mol de $AgCl(s)$ por cada mol de complejo. La ecuación balanceada es $[Pd(NH_3)_3Cl]Cl(ac) + AgNO_3(ac) \longrightarrow [Pd(NH_3)_3Cl]NO_3(ac) + AgCl(s)$. Ésta es una reacción de metátesis (Sección 4.2) en la cual uno de los cationes es el ion complejo $[Pd(NH_3)_3Cl]^+$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Prediga el número de iones producidos por unidad formular en una disolución acuosa de $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$.

Respuesta: tres (el ion complejo, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, y dos iones cloruro).

(a)

(b)

▲ **Figura 24.2 Reacción de $Fe^{3+}(ac)$ y $SCN^-(ac)$.** (a) En la pipeta hay una disolución acuosa de NH_4SCN y en el matraz hay una disolución acuosa de Fe^{3+}. (b) El color intenso del ion $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$ se forma cuando se adiciona el NH_4SCN al $Fe^{3+}(ac)$.

Enlace metal-ligando

El enlace entre un ligando y un ion metálico es un ejemplo de una interacción entre una base de Lewis y un ácido de Lewis. (Sección 16.11) Debido a que los ligandos tienen pares de electrones no compartidos, pueden funcionar como bases de Lewis (donadoras de pares de electrones). Los iones metálicos (en particular los iones de metales de transición) tienen orbitales de valencia vacíos, por lo que pueden actuar como ácidos de Lewis (aceptores de pares de electrones). Podemos visualizar el enlace entre el ion metálico y el ligando como el resultado de compartir un par de electrones que pertenecía inicialmente al ligando:

$$Ag^+(ac) + 2\,:NH_3(ac) \longrightarrow [H_3N:Ag:NH_3]^+(ac) \qquad [24.1]$$

La formación de enlaces metal-ligando pueden alterar notablemente las propiedades que observamos en el ion metálico. Un complejo metálico es una especie química distinta que presenta propiedades físicas y químicas diferentes a las del ion metálico y a las de los ligandos que lo conforman. Por ejemplo, los complejos pueden tener colores que difieren notablemente de aquellos que corresponden a los iones metálicos y ligandos que los componen. La figura 24.2 ◀ muestra el cambio de color que ocurre cuando se mezclan disoluciones acuosas de SCN^- y Fe^{3+} para formar $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$.

La formación del complejo puede también cambiar significativamente otras propiedades de los iones metálicos, como su capacidad de oxidación o reducción. Por ejemplo, el ion plata, Ag^+, se reduce con facilidad en agua:

$$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = +0.799\ V \qquad [24.2]$$

En contraste, el ion $[Ag(CN)_2]^-$ no se reduce tan fácilmente debido a que la formación de complejos mediante iones CN^- estabiliza la plata en el estado de oxidación +1:

$$[Ag(CN)_2]^-(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) + 2\,CN^-(ac) \qquad E° = -0.31\ V \qquad [24.3]$$

Los iones metálicos hidratados en realidad son iones complejos en los que el ligando es agua. Entonces, el $Fe^{3+}(ac)$ consiste en gran medida de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. (Sección 16.11) Se forman iones complejos en disoluciones acuosas a partir de reacciones en las que los ligandos como NH_3, SCN^- y CN^- reemplazan moléculas de H_2O en la esfera de coordinación del ion metálico.

PIÉNSELO UN POCO

Escriba una ecuación química balanceada para la reacción que ocasiona el cambio de color de la figura 24.2.

Cargas, números de coordinación y geometrías

La carga de un complejo es la suma de las cargas del metal central y de sus ligandos que lo rodean. En el caso del $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ podemos deducir la carga del ion complejo si primero reconocemos que el SO_4 representa al ion sulfato y que por lo tanto

tiene una carga de 2−. Como el compuesto es neutro, el ion complejo debe tener una carga 2+, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Luego podemos utilizar la carga del ion complejo para deducir el número de oxidación del cobre. Como los ligandos NH_3 son moléculas neutras, el número de oxidación del cobre debe ser +2.

$$+2 + 4(0) = +2$$
$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

EJERCICIO RESUELTO 24.2 | **Cómo determinar el número de oxidación de un metal en un complejo**

¿Cuál es el número de oxidación del metal central en el $[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la fórmula química de un compuesto de coordinación y se nos pide determinar el número de oxidación de su átomo metálico.

Estrategia: Para determinar el número de oxidación del átomo de Rh, debemos definir las cargas con que contribuyen otros grupos de la sustancia. La carga general es cero, por lo que el número de oxidación del metal debe equilibrar la carga que se debe al resto del compuesto.

Resolución: El grupo NO_3 es el anión nitrato, el cual tiene una carga de 1−, NO_3^-. Los ligandos NH_3 son neutros y el Cl es un ion cloruro coordinado, el cual tiene una carga 1−, Cl^-. La suma de todas las cargas debe ser cero.

$$x + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$$
$$[Rh(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$$

El número de oxidación del rodio, x, por lo tanto debe ser +3.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuál es la carga del complejo formado por un ion metálico de platino(II) rodeado por dos moléculas de amoniaco y dos iones bromuro?
Respuesta: Cero.

EJERCICIO RESUELTO 24.3 | **Cómo determinar la fórmula de un ion complejo**

Un ion complejo contiene cromo(III) enlazado a cuatro moléculas de agua y a dos iones cloruro. ¿Cuál es su fórmula?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos un metal, su número de oxidación y el número de ligandos de cada tipo en un ion complejo que contiene el metal, y se nos pide escribir la fórmula química del ion.

Estrategia: Primero escribimos el metal y después los ligandos. Utilizamos las cargas del ion metálico y de los ligandos para determinar la carga del ion complejo. El estado de oxidación del metal es +3, el agua es neutra y el cloruro tiene una carga 1−.

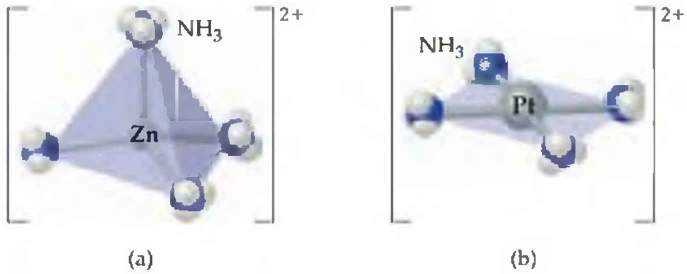
Resolución:

$$+3 + 4(0) + 2(-1) = +1$$
$$Cr(H_2O)_4Cl_2$$

La carga del ion es 1+, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula del complejo descrito en el Ejercicio de práctica que acompaña al Ejercicio resuelto 24.2.
Respuesta: $[Pt(NH_3)_2Br_2]$.



▶ **Figura 24.3 Complejos con cuatro coordinados.** Las estructuras de (a) $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ y (b) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ilustran las geometrías tetraédricas y cuadrada plana, respectivamente. Éstas son las dos geometrías comunes para los complejos en los que el ion metálico tiene un número de coordinación de 4.

Recuerde que el número de átomos enlazados directamente al átomo metálico de un complejo se llama *número de coordinación*. El átomo del ligando enlazado directamente al metal se le llama **átomo donador**. Por ejemplo, el nitrógeno es el átomo donador del complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$ que aparece en la ecuación 24.1. El ion plata en $[Ag(NH_3)_2]^+$ tiene un número de coordinación de 2, mientras que cada ion cobalto en los complejos de Co(III) de la tabla 24.1 tiene un número de coordinación de 6.

Algunos iones metálicos presentan números de coordinación constantes. Por ejemplo, el número de coordinación del cromo(III) y el cobalto(III) invariablemente es 6, y el del platino(II) siempre es 4. Sin embargo, los números de coordinación de la mayoría de los iones metálicos varía con el ligando. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6.

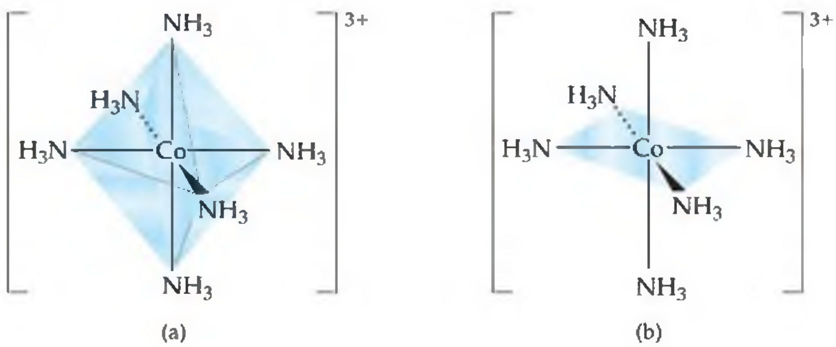
El número de coordinación de un ion metálico con frecuencia es influenciado por los tamaños relativos del ion metálico y de los ligandos que lo rodean. Entre más grande es el ligando, menos ligandos pueden coordinarse con el ion metálico. Entonces, el hierro(III) puede coordinarse con seis fluoruros en $[FeF_6]^{3-}$, pero sólo se coordina con cuatro cloruros en el $[FeCl_4]^-$. Los ligandos que transfieren carga negativa considerable al metal también producen números de coordinación reducidos. Por ejemplo, seis moléculas neutras de amoniaco pueden coordinarse con níquel(II) para formar $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, pero sólo pueden coordinarse con cuatro iones cianuros con carga negativa para formar $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Los complejos con cuatro coordinados tienen dos geometrías comunes, la tetraédrica y la cuadrada plana, como muestra la figura 24.3 ▲. La geometría tetraédrica es la más común de las dos y es muy común entre los metales que no son de transición. La geometría cuadrada plana es característica de los iones de metales de transición con ocho electrones *d* en la capa de valencia, como el caso del platino(II) y el oro(III).

La gran mayoría de los complejos con seis coordinados tienen una geometría octaédrica, como muestra la figura 24.4(a) ▼. El octaedro en general se representa como un cuadrado plano con ligandos por arriba y por debajo del plano, como en la figura 24.4(b). Sin embargo, recuerde que todas las posiciones sobre un octaedro son geométricamente equivalentes. ∞ (Sección 9.2)

PIÉNSELO UN POCO

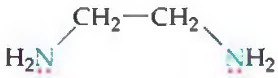
¿Cuáles son las geometrías más comúnmente asociadas con **(a)** el número de coordinación 4, **(b)** el número de coordinación 6?



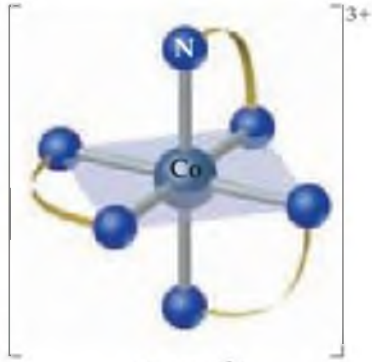
▶ **Figura 24.4 Complejo con seis coordinados.** Dos representaciones de una esfera de coordinación octaédrica, el arreglo geométrico común para complejos en los que el ion metálico tiene un número de coordinación de 6. En (a) el poliedro azul claro es un octaedro. La representación en (b) es más fácil de dibujar que la de (a) y por lo tanto es una forma más común de ilustrar un complejo octaédrico.

24.2 LIGANDOS CON MÁS DE UN ÁTOMO DONADOR

Los ligandos que hemos explicado hasta el momento, como el NH_3 y el Cl^-, se conocen como **ligandos monodentados** (del latín que significa "un diente"). Estos ligandos tienen un solo átomo donador y pueden ocupar un solo sitio en una esfera de coordinación. Algunos ligandos tienen dos o más átomos donadores que pueden coordinarse simultáneamente a un ion metálico y por consiguiente ocupar dos o más sitios de coordinación. Ellos se conocen como **ligandos polidentados** ("muchos dientes"). Debido a que parece que sujetan al metal entre dos o más átomos donadores, a los ligandos polidentados también se les conoce como **agentes quelantes** (de la palabra griega *chele*, "pinza"). Uno de estos ligandos es la *etilendiamina*:



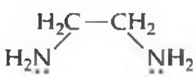
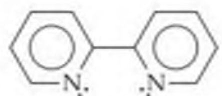
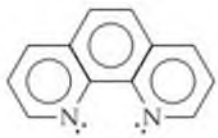
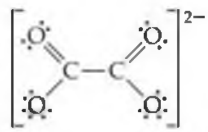
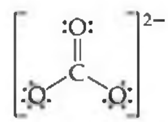
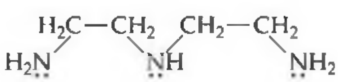
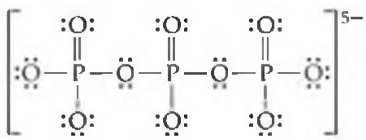
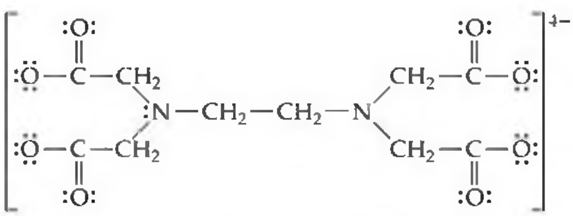
La etilendiamina, la cual se abrevia como *en*, tiene dos átomos de nitrógeno (aparecen con color) que tienen pares de electrones no compartidos. Estos átomos donadores están lo suficientemente separados para que el ligando pueda envolver al ion metálico con los dos átomos de nitrógeno y enlazar simultáneamente al metal en posiciones adyacentes. El ion $[Co(en)_3]^{3+}$, el cual contiene tres ligandos etilendiamina en la esfera de coordinación octaédrica del cobalto(III), aparece en la figura 24.5 ▶. Observe que la etilendiamina está escrita en notación abreviada como dos átomos de nitrógeno conectados por un arco. La etilendiamina es un **ligando bidentado** (ligando de "dos dientes") ya que puede ocupar dos sitios de coordinación. La tabla 24.2 ▼ muestra varios ligandos comunes.

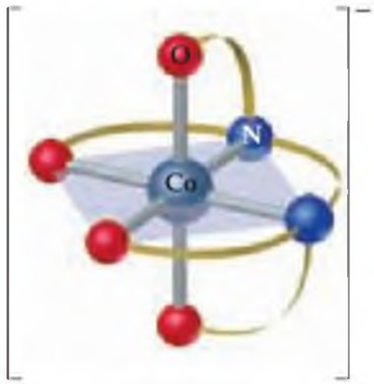


$[Co(en)_3]^{3+}$

▲ **Figura 24.5 El ion $[Co(en)_3]^{3+}$.** Observe cómo cada ligando bidentado etilendiamina puede ocupar dos posiciones en la esfera de coordinación.

TABLA 24.2 ■ Algunos ligandos comunes

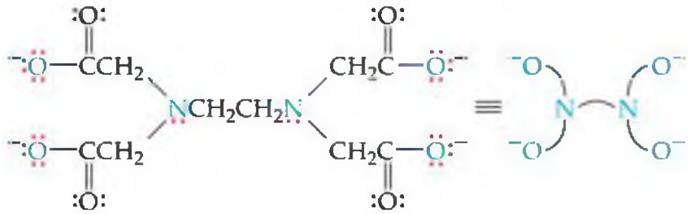
Tipo de ligando	Ejemplos
Monodentado	$H_2\ddot{O}$: Agua; $:\ddot{F}:^-$ Ion fluoruro; $[:C\equiv N:]^-$ Ion cianuro; $[:\ddot{O}-H]^-$ Ion hidróxido; $:NH_3$ Amoniaco; $:\ddot{Cl}:^-$ Ion cloruro; $[:\ddot{S}=C=\ddot{N}:]^-$ Ion tiocianato; $[:\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}:]^-$ Ion nitrito
Bidentado	 Etilendiamina (en);  Bipiridina (bipi);  *Orto*-fenantrolina (*o*-fen);  Ion oxalato;  Ion carbonato
Polidentado	 Dietilentriamina;  Ion trifosfato;  Ion etilendiamintetraacetato ($EDTA^{4-}$)



$CoEDTA^-$

▲ **Figura 24.6 El ion $[CoEDTA]^-$.** Observe cómo el ion etilendiaminte-traacetato, un ligando polidentado, puede envolver un ion metálico, ocupando seis posiciones en la esfera de coordinación.

El ion etilendiamintetraacetato, abreviado como $[EDTA]^{4-}$, es un ligando polidentado importante que tiene seis átomos donadores:



$[EDTA]^{4-}$

Éste puede envolver un ion metálico utilizando estos seis átomos donadores, como muestra la figura 24.6 ◄, aunque algunas veces se enlaza a un metal utilizando sólo cinco de sus seis átomos donadores.

En general, los ligandos quelantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados relacionados. Las constantes de formación de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ y $[Ni(en)_3]^{2+}$, que aparecen en las ecuaciones 24.4 y 24.5, ilustran esta observación:

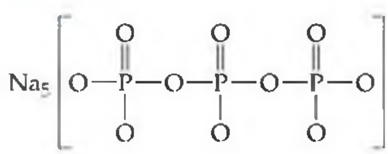
$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(ac) + 6\,NH_3(ac) \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}(ac) + 6\,H_2O(l) \qquad K_f = 1.2 \times 10^9 \quad [24.4]$$

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}(ac) + 3\,en(ac) \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}(ac) + 6\,H_2O(l) \qquad K_f = 6.8 \times 10^{17} \quad [24.5]$$

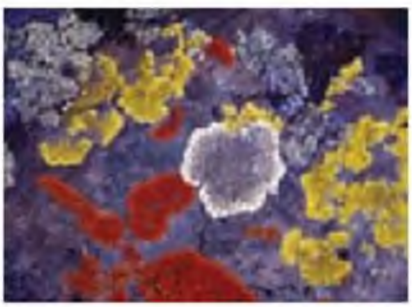
Aunque el átomo donador es nitrógeno en ambos casos, el $[Ni(en)_3]^{2+}$ tiene una constante de formación que es más de 10^8 veces mayor que la de $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Al hecho de que las constantes de formación de los ligandos polidentados sean en general mayores que las de los ligandos monodentados correspondientes, se le conoce como **efecto quelato**. En el recuadro "Un panorama detallado: La entropía y el efecto quelato" de esta sección estudiaremos con más detalle el origen de este efecto.

Los agentes quelantes con frecuencia se utilizan para prevenir una o más de las reacciones convencionales de un ion metálico, sin eliminarlo en realidad de la disolución. Por ejemplo, cuando un ion metálico interfiere con un análisis químico con frecuencia se hace que éste forme un complejo y se elimine así su interferencia. En cierto sentido el agente quelante oculta al ion metálico. Por esta razón los científicos algunas veces se refieren a estos ligandos como agentes secuestrantes (la palabra *secuestrar* significa eliminar, apartar o separar).

Los fosfatos como el tripolifosfato de sodio que mostramos a continuación, se utilizan para formar complejos o secuestrar iones metálicos como el Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua dura, para que estos iones no puedan interferir con la acción del jabón o los detergentes: ∞ (Sección 18.6)



Los agentes quelantes como el EDTA se utilizan en productos de consumo, incluyendo muchos alimentos preparados como aderezos para ensaladas y postres congelados, para formar complejos con los iones metálicos traza (en cantidades muy pequeñas) que catalizan las reacciones de descomposición. Los agentes quelantes se utilizan en medicina para eliminar iones metálicos como Hg^{2+}, Pb^{2+} y Cd^{2+}, los cuales son dañinos para la salud. Un método para tratar el envenenamiento por plomo es administrar $Na_2[Ca(EDTA)]$. El EDTA forma un quelato con el plomo, lo que permite eliminarlo del cuerpo a través de la orina. Los agentes quelatantes también son muy comunes en la naturaleza. Los musgos y líquenes secretan agentes quelantes para capturar iones metálicos de las rocas en las que habitan (Figura 24.7 ◄).



▲ **Figura 24.7 Líquenes que crecen sobre la superficie de una roca.** Los líquenes obtienen los nutrientes que necesitan para crecer de una variedad de fuentes. A través de los agentes quelantes consiguen extraer los elementos metálicos necesarios de las rocas sobre las que crecen.

PIÉNSELO UN POCO

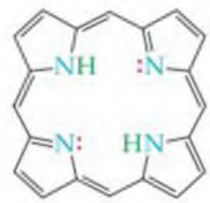
El cobalto(III) tiene un número de coordinación de 6 en todos sus complejos. ¿El ion carbonato actúa como un ligando monodentado o como uno bidentado en el ion $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$?

Metales y quelatos en los sistemas vivos

Diez de los 29 elementos conocidos como necesarios para la vida humana son metales de transición. (Sección 2.7, "La química y la vida: elementos necesarios para los organismos vivos") Estos diez elementos (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo y Cd), deben su importancia en los sistemas vivos principalmente a su capacidad para formar complejos con una variedad de grupos donadores presentes en los sistemas biológicos. Los iones metálicos son partes integrales de muchas enzimas, las cuales funcionan como catalizadores en el cuerpo. (Sección 14.7)

Aunque nuestro cuerpo requiere sólo pequeñas cantidades de metales, las deficiencias pueden ocasionar enfermedades graves. Por ejemplo, una deficiencia de manganeso puede provocar desórdenes convulsivos. Algunos pacientes epilépticos se han beneficiado de la adición de manganeso en sus dietas.

Entre los agentes quelatantes más importantes de la naturaleza se encuentran aquellos derivados de la molécula *porfina*, la cual aparece en la figura 24.8 ▶. Esta molécula puede coordinarse con un metal utilizando los cuatro átomos de nitrógeno como donadores. Una vez que se coordina con un metal, se desplazan los dos átomos de H que aparecen enlazados al nitrógeno. Los complejos derivados de la porfina se conocen como **porfirinas**. Diferentes porfirinas contienen distintos iones metálicos, y tienen distintos grupos sustituyentes unidos a los átomos de carbono en la periferia del ligando. Dos de las porfirinas más importantes o compuestos similares a la porfirina son el *hemo*, el cual contiene Fe(II), y la *clorofila*, la cual contiene Mg(II).



▲ **Figura 24.8 Molécula de porfirina.** Esta molécula forma un ligando tetradentado con la pérdida de los dos protones enlazados a los átomos de nitrógeno. La porfina es el componente básico de las porfirinas, complejos que desempeñan una variedad de funciones importantes en la naturaleza.

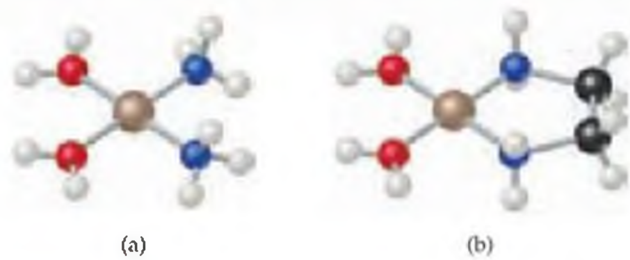
Un panorama detallado **LA ENTROPÍA Y EL EFECTO QUELATO**

Cuando estudiamos la termodinámica en el capítulo 19, aprendimos que la espontaneidad de los procesos químicos se ve favorecida por un cambio positivo en la entropía del sistema y por un cambio negativo en su entalpía. (Sección 19.5) Podemos explicar la estabilidad especial asociada con la formación de quelatos, conocida como *efecto quelato*, si observamos los cambios de entropía que ocurren cuando los ligandos polidentados se enlazan a un ion metálico. Para comprender mejor este efecto, veamos algunas reacciones en las que dos ligandos H_2O del complejo de Cu(II) cuadrado plano, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ son reemplazados por otros ligandos. Primero consideremos el reemplazo de los ligandos H_2O por los ligandos NH_3 a 27 °C para formar $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$, cuya estructura aparece en la figura 24.9(a) ▶:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}(ac) + 2\,NH_3(ac) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

$$\Delta H° = -46\text{ kJ};\quad \Delta S° = -8.4\text{ J/K};\quad \Delta G° = -43\text{ kJ}$$

Los datos termodinámicos nos proporcionan información sobre las capacidades relativas del H_2O y el NH_3 para funcionar como ligandos en estos sistemas. En general el NH_3 se enlaza de una manera más estrecha a los iones metálicos que el H_2O, por lo que este tipo de reacciones de sustitución son exotérmicas ($\Delta H < 0$). El enlace más fuerte del ligando NH_3 también ocasiona que el $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ sea más rígido, lo cual es la razón probable de que el cambio de entropía de la reacción sea ligeramente negativo. Si utilizamos la ecuación 19.17, podemos emplear el valor de $\Delta G°$ para calcular la constante de equilibrio de la reacción a 27 °C. El valor resultante, $K = 3.1 \times 10^7$, nos indica que el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha, favoreciendo la sustitución de H_2O por NH_3. Para este equilibrio el cambio de entalpía es grande y lo suficientemente negativo para superar el cambio negativo de la entropía.



▲ **Figura 24.9 Modelos de esferas y barras de dos complejos de cobre relacionados.** Los complejos cuadrados planos (a) $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ y (b) $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$ tienen los mismos átomos donadores, pero (b) tiene un ligando bidentado.

continúa en la siguiente página

continuación

¿Cómo cambia esta situación si en lugar de dos ligandos NH_3 utilizamos un solo ligando bidentado etilendiamina (en) y formamos $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$ [Figura 24.9(b)]? La reacción de equilibrio y los datos termodinámicos son

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}(ac) + en(ac) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$$

$$\Delta H° = -54\text{ kJ};\ \Delta S° = +23\text{ J/K};\ \Delta G° = -61\text{ kJ}$$

El ligando en se enlaza un poco más intensamente al ion Cu^{2+} que dos ligandos NH_3, por lo que el cambio de entalpía de la formación de $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$ es ligeramente más negativo que para el $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$. Sin embargo, existe una gran diferencia en el cambio de entropía. Mientras el cambio de entropía para la formación de $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ es negativo, el cambio de entropía para la formación de $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$ es positivo. Podemos explicar este valor positivo mediante los conceptos que estudiamos en la sección 19.3. Debido a que un solo ligando en ocupa dos sitios de coordinación, dos moléculas de H_2O son liberadas cuando al enlazar un ligando en. Por lo tanto, hay tres moléculas del lado derecho de la ecuación, mientras que sólo hay dos del lado izquierdo, y todas forman parte de la misma disolución acuosa. El número más grande de moléculas del lado derecho origina el cambio positivo de entropía del equilibrio. El valor ligeramente más negativo de $\Delta H°$ acoplado con el cambio positivo de entropía da lugar a un valor mucho más negativo de $\Delta G°$ y como consecuencia una constante de equilibrio más grande: $K = 4.2 \times 10^{10}$.

Podemos combinar las ecuaciones anteriores para demostrar que la formación de $[Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}$ es termodinámicamente más favorable que la formación de $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$. Si sumamos la segunda reacción con la inversa de la primera reacción, obtenemos

$$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}(ac) + en(ac) \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_2(en)]^{2+}(ac) + 2\,NH_3(ac)$$

Los datos termodinámicos de esta reacción de equilibrio pueden obtenerse a partir de los indicados previamente:

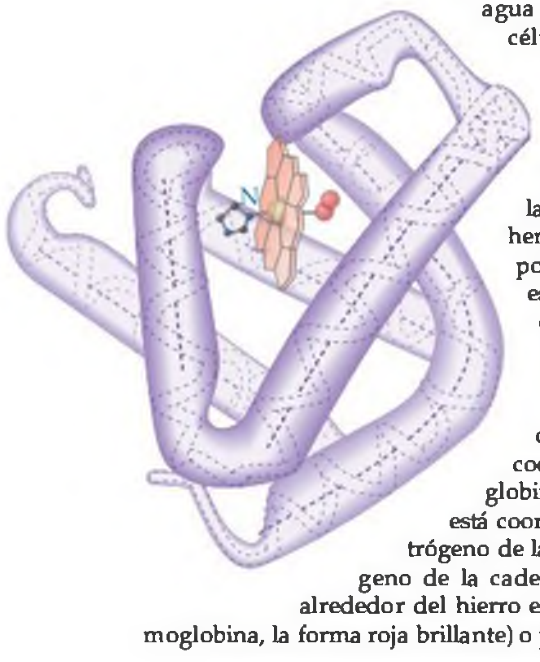
$$\Delta H° = (-54\text{ kJ}) - (-46\text{ kJ}) = -8\text{ kJ}$$
$$\Delta S° = (+23\text{ J/K}) - (-8.4\text{ J/K}) = +31\text{ J/K}$$
$$\Delta G° = (-61\text{ kJ}) - (-43\text{ kJ}) = -18\text{ kJ}$$

Observe que a 27 °C (300 K), la contribución entrópica ($-T\Delta S°$) al cambio de energía libre es negativa y mayor en magnitud que la contribución entálpica ($\Delta H°$). El valor resultante de la constante de equilibrio, K, para esta reacción, 1.4×10^3, muestra que la formación del complejo quelato es favorable.

El efecto quelato es importante en bioquímica y en biología molecular. La estabilización termodinámica adicional proporcionada por los efectos entrópicos ayuda a estabilizar los complejos biológicos metal-quelato, como las porfirinas, y puede permitir cambios en el estado de oxidación del ion metálico y mantener la integridad estructural del complejo.

***Ejercicios relacionados:* 24.21, 24.22 y 24.79.**

La figura 24.10 ▼ muestra una estructura esquemática de la mioglobina, una proteína que contiene un grupo hemo. La mioglobina es una *proteína globular*, una que se pliega hasta adoptar una forma compacta, casi esférica. Las proteínas globulares en general son solubles en agua y tienen movilidad dentro de las células. La mioglobina se encuentra en las células del músculo esquelético, en particular en las focas, ballenas y delfines. Ésta almacena el oxígeno en las células hasta que se necesita para las actividades metabólicas. La hemoglobina, la proteína que transporta oxígeno en la sangre humana, está formada por cuatro subunidades que contienen hemo, cada una de las cuales es muy parecida a la mioglobina.



▶ **Figura 24.10 Mioglobina.** La mioglobina es una proteína que almacena el oxígeno en las células. La molécula tiene un peso molecular de aproximadamente 18,000 uma y contiene una unidad hemo, la cual aparece en color anaranjado. La unidad hemo está enlazada a la proteína a través de un ligando que contiene nitrógeno, como muestra el lado izquierdo del hemo. En la forma oxigenada, una molécula de O_2 se coordina con el grupo hemo, como muestra el lado derecho del hemo. El cilindro púrpura continuo representa la estructura tridimensional de la cadena proteínica. Las líneas punteadas indican las secciones helicoidales. La proteína se pliega para formar una especie de bolsa para el grupo hemo.

La figura 24.11 ▶ ilustra esquemáticamente el ambiente de coordinación del hierro en la mioglobina y en la hemoglobina. El hierro está coordinado a los cuatro átomos de nitrógeno de la porfirina y a un átomo de nitrógeno de la cadena proteínica. La sexta posición alrededor del hierro está ocupada por O_2 (en la oxihemoglobina, la forma roja brillante) o por agua (en la desoxihemoglobi-

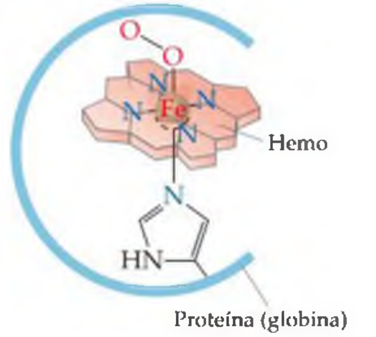
na, la forma roja púrpura). La forma oxi aparece en la figura 24.11. Algunas sustancias, como el CO, son tóxicas debido a que se unen al hierro con más fuerza que el O_2. (Sección 18.4)

Las **clorofilas**, las cuales son porfirinas que contienen Mg(II), son los componentes fundamentales de la conversión de energía solar en formas que pueden utilizar los organismos vivos. Este proceso, llamado **fotosíntesis**, ocurre en las hojas de las plantas verdes. En la fotosíntesis, el dióxido de carbono y el agua se convierten en carbohidratos y se libera oxígeno:

$$6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + 6\,O_2(g) \qquad [24.6]$$

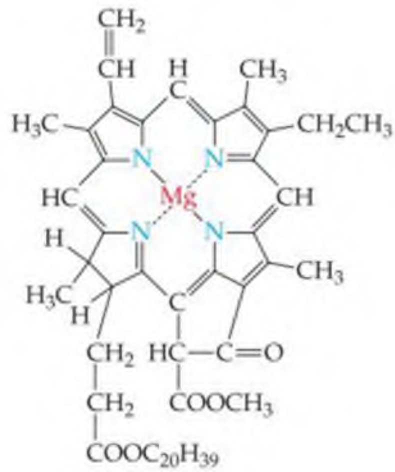
La formación de un mol de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, requiere la absorción de 48 moles de fotones de la luz solar o de otras fuentes de luz. Los pigmentos de las hojas de las plantas que contienen clorofila absorben los fotones. La figura 24.12 ▶ muestra la estructura de la clorofila más abundante, llamada clorofila *a*.

La clorofila contiene un ion Mg^{2+} unido a cuatro átomos de nitrógeno acomodados alrededor del metal en un arreglo plano. La serie de enlaces dobles alternados, o *conjugados*, del anillo que rodea al ion metálico es parecida a las que encontramos en muchos tintes orgánicos. Este sistema de enlaces dobles conjugados hace posible que la clorofila absorba fuertemente la luz de la región visible del espectro, la cual corresponde a longitudes de onda que varían de los 400 a 700 nm. La figura 24.13 ▼ compara el espectro de absorción de la clorofila con la distribución de la energía solar visible en la superficie terrestre. La clorofila es verde debido a que absorbe luz roja (absorción máxima a 655 nm) y luz azul (absorción máxima a 430 nm), y transmite luz verde. La fotosíntesis de las plantas es la máquina de la naturaleza para convertir energía solar. Todos los sistemas vivos de la Tierra dependen de la fotosíntesis para seguir viviendo (Figura 24.14 ▼).



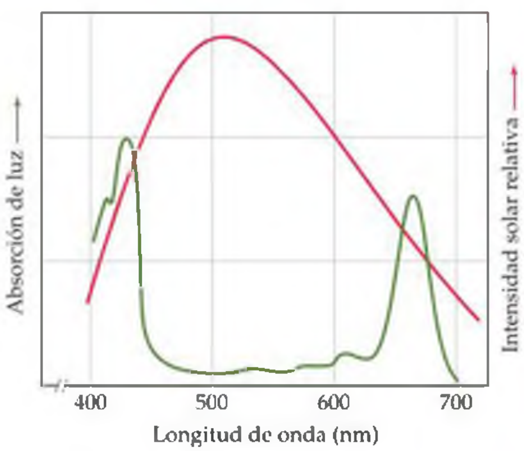
▲ **Figura 24.11 Esfera de coordinación de la oximioglobina y la oxihemoglobina.** El hierro se enlaza a cuatro átomos de nitrógeno de la porfirina, a un átomo de nitrógeno de la proteína que lo rodea y a una molécula de O_2.

▼ **Figura 24.12 Clorofila *a*.** Todas las moléculas de clorofila son semejantes en lo esencial; sólo difieren en detalles de las cadenas laterales.



PIÉNSELO UN POCO

¿Qué propiedad del ligando porfina hace posible que la clorofila desempeñe una función en la fotosíntesis de las plantas?



◀ **Figura 24.13 Absorción de luz por la clorofila.** El espectro de absorción de la clorofila (curva verde) se compara con la distribución de la radiación solar en el nivel del suelo (curva roja).

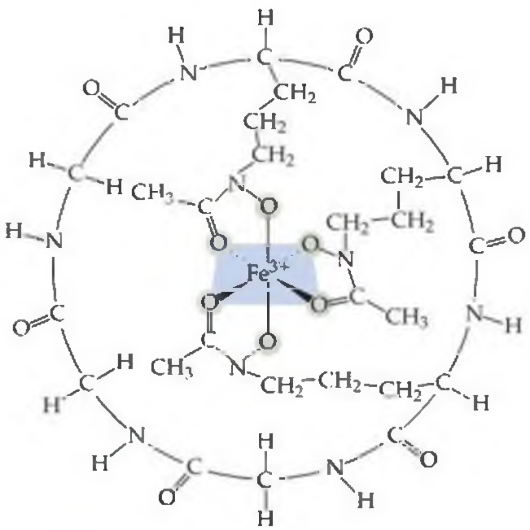
▶ **Figura 24.14 Fotosíntesis.** La absorción y conversión de energía solar que ocurre en las hojas proporciona la energía necesaria para realizar todos los procesos vitales de la planta, incluyendo su crecimiento.

La química y la vida LA BATALLA POR EL HIERRO EN LOS SISTEMAS VIVOS

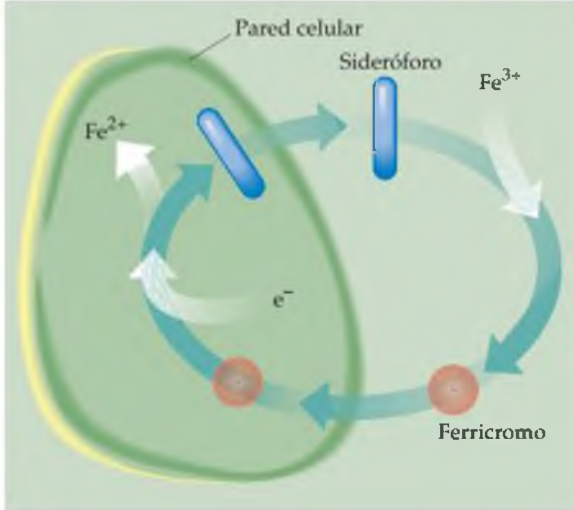
Aunque el hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, los sistemas vivos tienen dificultad para asimilar el hierro suficiente y satisfacer sus necesidades. Como consecuencia, la anemia por deficiencia de hierro es un problema común en los seres humanos. La clorosis, una deficiencia de hierro en las plantas que da como resultado el amarillamiento de las hojas, también es común. Los sistemas vivos tienen dificultad para asimilar el hierro debido a que la mayoría de los compuestos de hierro que se encuentran en la naturaleza no son muy solubles en agua. Los microorganismos se han adaptado a este problema mediante la secreción de un compuesto que se enlaza al hierro, llamado *sideróforo*, el cual forma un complejo, extremadamente estable y soluble en agua, con el hierro(III). Uno de estos complejos es el llamado *ferricromo*; su estructura aparece en la figura 24.15 ▼. La fuerza con la que un sideróforo se enlaza al hierro es tan grande que puede extraer hierro de material de vidrio Pyrex®, y solubiliza con facilidad el hierro de los óxidos de hierro.

La carga general del ferricromo es cero, lo que hace posible que el complejo pase a través de paredes celulares preferentemente hidrofóbicas. Cuando se agrega una disolución diluida de ferricromo a una suspensión celular, en una hora el hierro se encuentra en su totalidad dentro de las células. Cuando el ferricromo entra a la célula, el hierro se elimina a través de una reacción catalizada con enzimas que reduce al hierro(III) en hierro(II). El hierro con el estado de oxidación más bajo no es coordinado fuertemente por el sideróforo. Entonces, los microorganismos obtienen hierro al excretar un sideróforo en su entorno inmediato y luego introducen el complejo de hierro resultante en la célula. La figura 24.16 ▶ ilustra el proceso general.

En el caso de los seres humanos, el hierro de los alimentos se asimila en el intestino. Una proteína llamada *transferrina* se une al hierro y lo transporta a través de la pared intestinal para distribuirlo a otros tejidos del cuerpo. Un adulto normal transporta un total aproximado de 4 g de hierro. En cualquier momento, alrededor de 3 g, o 75%, de este hierro se encuentra en la sangre, principalmente en forma de hemoglobina. La mayoría del hierro restante es transportado por la transferrina.



▲ **Figura 24.15 Ferricromo.** En este complejo, seis átomos de oxígeno se coordinan con un ion Fe^{3+}. El complejo es muy estable; tiene una constante de formación de aproximadamente 10^{30}. La carga general del complejo es cero.



▲ **Figura 24.16 Sistema de transporte de hierro de una célula bacteriana.** El ligando que se enlaza al hierro, conocido como sideróforo, se sintetiza dentro de la célula y se excreta en el medio circundante. Éste reacciona con el ion Fe^{3+} para formar ferricromo, el cual después es absorbido por la célula. Dentro de la célula, el ferricromo se reduce y forma Fe^{2+}, el cual no está fuertemente enlazado con el sideróforo. Una vez que ha liberado el hierro para ser utilizado en la célula, el sideróforo puede ser devuelto al medio para usarse de nuevo.

Una bacteria que infecta la sangre requiere una fuente de hierro para crecer y reproducirse. La bacteria excreta un sideróforo en la sangre para competir con la transferrina por el hierro que ésta posee. Las constantes de formación para unirse con el hierro son aproximadamente iguales en el caso de la transferrina y de los sideróforos. Entre más hierro esté disponible para la bacteria, más rápidamente se reproduce y, por lo tanto, puede ocasionar más daño. Hace muchos años, los centros médicos de Nueva Zelanda administraban con regularidad suplementos de hierro a los bebés poco después del nacimiento. Sin embargo, la incidencia de ciertas infecciones bacterianas era ocho veces mayor en aquellos bebés con tratamiento que en los que no lo recibían. Es probable que la presencia de más hierro en la sangre de lo absolutamente necesario facilitara que las bacterias obtuvieran el hierro necesario para crecer y reproducirse.

En Estados Unidos es una práctica médica común suplementar las fórmulas infantiles con hierro en algún momento durante el primer año de vida. Sin embargo, los suplementos de hierro no son necesarios para los bebés que son alimentados con leche materna, ya que esta leche contiene dos proteínas especializadas, la lactoferrina y la transferrina, las cuales proporcionan hierro suficiente mientras que impiden su disponibilidad a las bacterias. Incluso en el caso de los bebés alimentados con fórmulas, infantiles suplementadas con hierro durante los primeros meses de vida puede estar contraindicado.

Para que las bacterias continúen multiplicándose en el torrente sanguíneo, deben sintetizar reservas adicionales de sideróforos. Sin embargo, en el caso de las bacterias, la síntesis de sideróforos disminuye cuando la temperatura aumenta por arriba de la temperatura corporal normal de 37 °C, y se detiene completamente a los 40 °C. Esto sugiere que la fiebre en presencia de un microorganismo invasor es un mecanismo que utiliza el cuerpo para privar a las bacterias del hierro.

Ejercicio relacionado: 24.56.

24.3 NOMENCLATURA DE LA QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Cuando se descubrieron primero los complejos y se conocía pocos de ellos, se les asignaba el nombre del químico que originalmente los preparaba. Algunos de estos nombres aún persisten; por ejemplo, la sustancia de color rojo oscuro $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ todavía se conoce como sal de Reinecke. Una vez que se comprendieron de manera más completa las estructuras de los complejos, fue posible nombrarlos de forma más sistemática. Consideremos dos ejemplos:

Cuando tenemos la fórmula y queremos deducir el nombre del compuesto, nombramos primero al anión y luego al catión:

Fórmula	Anión	Catión
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Cloruro	Pentaaminoclorocobalto(III)

Pentaaminoclorocobalto(III): 5 NH_3 ligandos · Cl^- ligando · Cobalto en el estado de oxidación +3

Fórmula	Anión	Catión
$Na_2[MoOCl_4]$	Tetraclorooxomolibdato(IV)	Sodio

Tetraclorooxomolibdato(IV): 4 Cl^- ligandos · Óxido, O^{2-} ligando · Molibdeno en el estado de oxidación +4

Cuando tenemos el nombre y queremos deducir la fórmula del compuesto, escribimos primero el catión y luego el anión:

Fórmula	Catión	Anión
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Pentaaminoclorocobalto(III)	Cloruro

Pentaaminoclorocobalto(III): 5 NH_3 ligandos · Cl^- ligando · Cobalto en el estado de oxidación +3

Fórmula	Catión	Anión
$Na_2[MoOCl_4]$	Sodio	Tetraclorooxomolibdato(IV)

Tetraclorooxomolibdato(IV): 4 Cl^- ligandos · Óxido, O^{2-} ligando · Molibdeno en el estado de oxidación +4

Estos ejemplos ilustran en términos generales cómo se nombran los compuestos de coordinación y cómo se escriben sus fórmulas. Las reglas que gobiernan la nomenclatura de esta clase de sustancias son las siguientes:

1. *Para nombrar las sales, el nombre del anión se da antes del nombre del catión, unidos por la preposición de.* Entonces, en el caso de $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ se nombra primero al anión Cl^- y luego al catión $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, es decir, cloruro de pentaaminoclorocobalto(III).
2. *Dentro de un ion complejo o molécula, los ligandos se nombran antes del metal. Los ligandos se mencionan en orden alfabético, sin tomar en cuenta la carga del ligando. Los prefijos que proporcionan el número de ligandos no se consideran parte del nombre del ligando para determinar el orden alfabético.* De este modo, en el caso del ion $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ primero nombramos los ligandos de amoniaco (amino), luego el cloruro (cloro) y después el metal: ion pentaaminoclorocobalto(III). Sin embargo, al escribir la fórmula, el metal se escribe primero.
3. *Los nombres de los ligandos aniónicos finalizan con la letra o, mientras que los neutros en general mantienen el nombre de las moléculas.* La tabla 24.3 ▼ presenta algunos ligandos comunes y sus nombres. Se asignan nombres especiales al H_2O (acuo), NH_3 (amino) y CO (carbonilo). Por ejemplo, al ion $[Fe(CN)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]^+$ se le nombraría como ion diacuodiaminodicianohierro(III).
4. *Los prefijos griegos* (di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-) *se utilizan para indicar el número de cada tipo de ligando, cuando hay más de uno presente. Si el ligando mismo contiene un prefijo de estos* (por ejemplo, etilendiamina), *o es polidentado, se utilizan prefijos alternos* (bis-, tris-, tetraquis-, pentaquis-, hexaquis-) *y el nombre del ligando*

TABLA 24.3 ■ Algunos ligandos comunes

Ligando	Nombre en complejos	Ligando	Nombre en complejos
Azida, N_3^-	Azido	Oxalato, $C_2O_4^{2-}$	Oxalato
Bromuro, Br^-	Bromo	Óxido, O^{2-}	Oxo
Cloruro, Cl^-	Cloro	Amoniaco, NH_3	Amino
Cianuro, CN^-	Ciano	Monóxido de carbono, CO	Carbonilo
Fluoruro, F^-	Fluoro	Etilendiamina, en	Etilendiamina
Hidróxido, OH^-	Hidroxo	Piridina, C_5H_5N	Piridina
Carbonato, CO_3^{2-}	Carbonato	Agua, H_2O	Acuo

se coloca entre paréntesis. Por ejemplo, el nombre de $[Co(en)_3]Br_3$ es bromuro de tris(etilendiamina)cobalto(III).

5. *Si el complejo es un anión, su nombre termina en –ato*. Por ejemplo, el compuesto $K_4[Fe(CN)_6]$ se nombra como hexacianoferrato(II) de potasio y el ion $[CoCl_4]^{2-}$ se nombra como ion tetraclorocobaltato(II).
6. *El número de oxidación del metal se da en números romanos entre paréntesis después del nombre del metal.*
7. *Para nombrar la esfera de coordinación (todo lo que se encuentra dentro de los corchetes), sea un catión o un anión, se escribe sin dejar espacio entre los ligandos y el metal.*

Las siguientes sustancias y sus nombres demuestran la aplicación de estas reglas:

$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	Bromuro de hexaaminoníquel(II)
$[Co(en)_2(H_2O)(CN)]Cl_2$	Cloruro de acuocianobis(etilendiamina)cobalto(III)
$Na_2[MoOCl_4]$	Tetraclorooxomolibdato(IV) de sodio

EJERCICIO RESUELTO 24.4 | Cómo nombrar compuestos de coordinación

Escriba el nombre de los siguientes compuestos: **(a)** $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, **(b)** $K_4[Ni(CN)_4]$.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con las fórmulas químicas de dos compuestos de coordinación y se nos asignó la tarea de escribir sus nombres.

Estrategia: Para escribir el nombre de los complejos debemos determinar los ligandos de los complejos, los nombres de los ligandos y el estado de oxidación del ion metálico, y después conjuntamos la información siguiendo las reglas que vimos antes.

Resolución: **(a)** Como ligandos hay cuatro moléculas de agua, lo cual se indica como tetraacuo, y dos iones cloruro, lo cual se indica como dicloro. El estado de oxidación del Cr es +3.

$$+3 + 4(0) + 2(-1) + (-1) = 0$$

$$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$$

Entonces, tenemos cromo(III). Por último, el anión es el cloruro. Si conjuntamos estas partes, el nombre del compuesto es

cloruro de tetraacuodiclorocromo(III)

(b) El complejo tiene cuatro iones cianuro, CN^-, como ligandos, lo cual se indica como tetraciano. El estado de oxidación del níquel es cero.

$$4(+1) + 0 + 4(-1) = 0$$

$$K_4[Ni(CN)_4]$$

Como el complejo es un anión, el metal se expresa como niquelato(0). Si conjuntamos estas partes y nombramos primero al anión, tenemos

tetracianoniquelato(0) de potasio

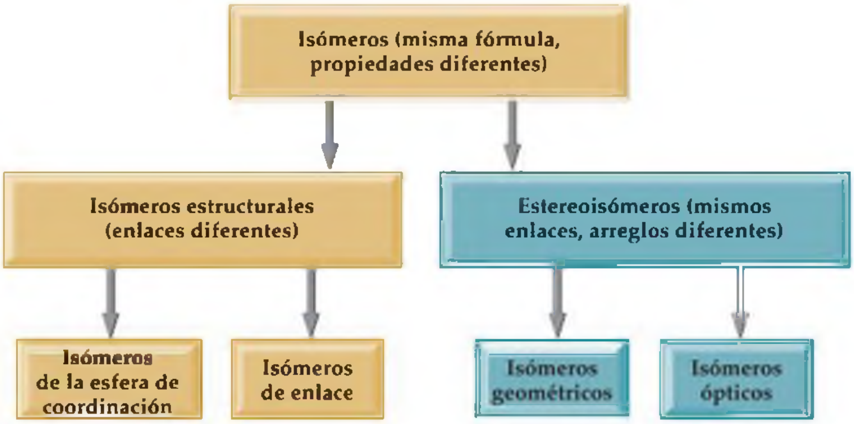
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba el nombre de los siguientes compuestos: **(a)** $[Mo(NH_3)_3Br_3]NO_3$, **(b)** $(NH_4)_2[CuBr_4]$. **(c)** Escriba la fórmula del diacuobis(oxalato)rutenato(III) de sodio.

Respuestas: **(a)** nitrato de triaminotribromomolibdeno(IV), **(b)** tetrabromocuprato(II) de amonio, **(c)** $Na[Ru(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$.

24.4 ISOMERÍA

Cuando dos o más compuestos tienen la misma composición pero un arreglo diferente de átomos, los llamamos **isómeros**. La isomería, es decir, la existencia de



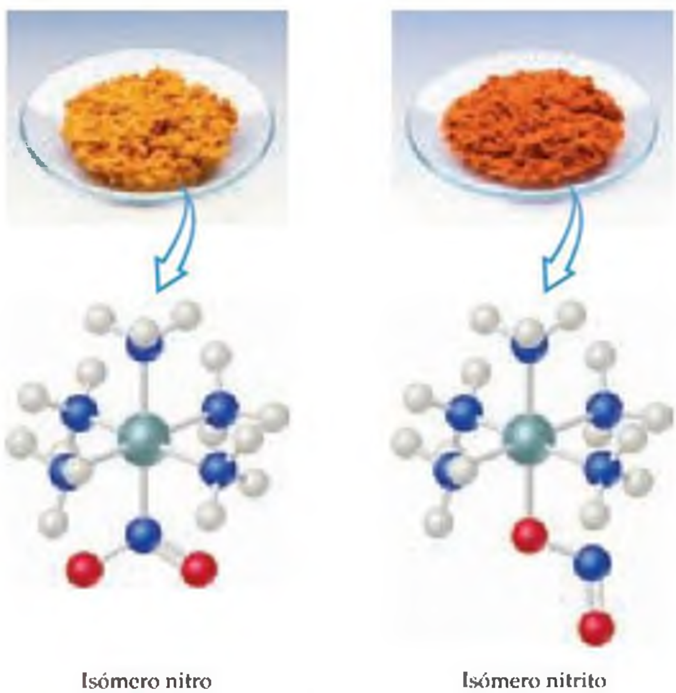
▲ Figura 24.17 **Formas de isomería en los compuestos de coordinación.**

isómeros, es una característica típica de los compuestos orgánicos e inorgánicos. Aunque los isómeros están compuestos por el mismo conjunto de átomos, en general difieren en una o más propiedades físicas o químicas como color, solubilidad o velocidad de reacción con algún reactivo. En los compuestos de coordinación consideraremos dos tipos principales de isómeros: **isómeros estructurales** (los cuales tienen diferentes enlaces) y los **estereoisómeros** (los cuales tienen los mismos enlaces pero distintas formas en las que los ligandos ocupan el espacio que rodea al metal central). Cada una de estas clases también tiene subclases, como muestra la figura 24.17 ▲.

Isomería estructural

En la química de coordinación se conocen muchos tipos distintos de isomería estructural. La figura 24.17 proporciona dos ejemplos: isomería de enlace e isomería de la esfera de coordinación. La **isomería de enlace** es un tipo relativamente raro pero interesante que se presenta cuando un ligando en particular es capaz de coordinarse a un metal en dos formas distintas. Por ejemplo, el ion nitrito, NO_2^-, puede coordinarse por medio de un átomo de nitrógeno o de un átomo de oxígeno, como muestra la figura 24.18 ▶ Cuando se coordina por medio del átomo de nitrógeno, al ligando NO_2^- se le llama *nitro;* cuando se coordina a través del átomo de oxígeno, se le llama *nitrito* y en general se escribe como ONO^-. Los isómeros que aparecen en la figura 24.18 tienen propiedades diferentes. Por ejemplo, el isómero enlazado por medio del N es amarillo, mientras que el isómero enlazado por medio del O es rojo. Otro ligando capaz de coordinarse por medio de dos átomos donadores es el tiocianato, SCN^-, cuyos átomos donadores potenciales son el N y el S.

Los **isómeros de la esfera de coordinación** difieren en que los ligandos están enlazados directamente al metal, en contraposición con los que están fuera de la esfera de coordinación en la red sólida. Por ejemplo, hay tres compuestos cuya fórmula química es $CrCl_3(H_2O)_6$: el $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (un compuesto violeta), $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (un compuesto verde) y el $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (también un compuesto verde). En los dos compuestos verdes el agua fue desplazada de la esfera de coordinación por iones cloruro y ocupa un sitio en la red cristalina.



▲ Figura 24.18 **Isomería de enlace.** Isómero amarillo unido por medio del N (izquierda) e isómero rojo unido por medio del O (derecha), correspondientes al $[Co(NH_3)5NO_2]^{2+}$.

Estereoisomería

La estereoisomería es la forma más importante de isomería. Los **estereoisómeros** tienen los mismos enlaces químicos pero distintos arreglos espaciales. Por ejemplo, en el complejo cuadrado plano $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, los ligandos cloro pueden estar adyacentes u opuestos entre sí,

▲ **Figura 24.19 Isomería geométrica.** Isómeros geométricos (a) cis y (b) trans del complejo cuadrado plano $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

como ilustra la figura 24.19 ◄. Esta forma particular de isomería, en la que el arreglo de los átomos constituyentes es distinta aunque los enlaces son los mismos, se conoce como **isomería geométrica**. Al isómero de la figura 24.19(a), con ligandos similares en posiciones adyacentes, se le conoce como *isómero cis*. Al isómero de la figura 24.19(b), con ligandos similares en posiciones opuestas uno al otro, se le conoce como *isómero trans*. Los isómeros geométricos en general tienen propiedades distintas, como colores, solubilidades, puntos de fusión y puntos de ebullición. También pueden tener reactividades químicas muy diferentes. Por ejemplo, el *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, también llamado *cisplatino*, es efectivo en el tratamiento de cáncer testicular y de los ovarios, así como de otros tipos de cáncer, mientras que el isómero *trans* no es efectivo.

La isomería geométrica también es posible en complejos octaédricos cuando hay dos o más ligandos distintos presentes. En la figura 24.1 mostramos los isómeros cis y trans del ion tetraaminodiclorocobalto(III). Como vimos en la sección 24.1 y en la tabla 24.1, estos dos isómeros tienen colores distintos. Sus sales también poseen solubilidades en agua diferentes.

Como todas los vértices de un tetraedro son adyacentes entre sí, en los complejos tetraédricos no se observa isomería cis-trans.

EJERCICIO RESUELTO 24.5 | Cómo determinar el número de isómeros geométricos

La estructura de Lewis de la molécula CO indica que la molécula tiene un par solitario de electrones en el átomo de C y uno en el átomo de O (:C≡O:). Cuando el CO se enlaza con un átomo de un metal de transición, casi siempre lo hace por medio del par solitario del átomo de C. ¿Cuántos isómeros geométricos existen en el caso del tetracarbonilodiclorohierro(II)?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con el nombre de un complejo que contiene sólo ligandos monodentados y debemos determinar el número de isómeros que puede formar el complejo.

Estrategia: Podemos contar el número de ligandos y por consiguiente determinar el número de coordinación del Fe en el complejo, y luego utilizar este número de coordinación para predecir la geometría del complejo. Después podemos hacer una serie de representaciones con los ligandos en distintas posiciones para determinar el número de isómeros, o podemos deducir el número de isómeros por analogía con casos que hemos analizado.

Resolución: El nombre indica que el complejo tiene cuatro ligandos carbonilo (CO) y dos ligandos cloro (Cl^-), por lo que su fórmula es $Fe(CO)_4Cl_2$. Por lo tanto, el complejo tiene un número de coordinación de 6, y podemos asumir que tiene una geometría octaédrica. Como el $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ (Figura 24.1), nuestro complejo tiene cuatro ligandos de un tipo y dos de otro. Como consecuencia, tiene dos isómeros: uno con los ligandos Cl^- en posiciones opuestas al metal (*trans*-$Fe(CO)_4Cl_2$) y uno con los ligandos Cl^- en posiciones adyacentes (*cis*-$Fe(CO)_4Cl_2$).

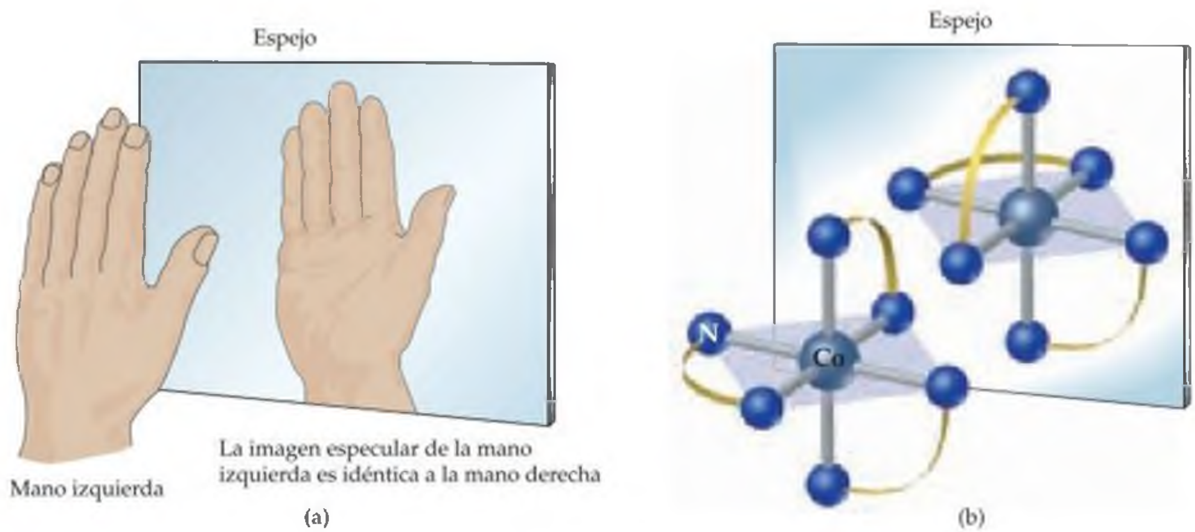
En principio, el ligando CO podría presentar isomería de enlace si se enlazara a un átomo metálico mediante el par solitario del átomo de O. Cuando se enlaza de esta forma, al ligando CO se le llama ligando *isocarbonilo*. Los complejos metálicos de isocarbonilo son extremadamente raros y en general no tenemos que considerar la posibilidad de que el CO se enlace de esta forma.

Comentario: Es fácil sobrestimar el número de isómeros geométricos. Algunas veces las orientaciones distintas de un solo isómero se visualizan de manera incorrecta como si fueran isómeros diferentes. Si dos estructuras pueden rotar de tal manera que sean equivalentes, no son isómeros uno de otro. El problema de identificar isómeros radica en la dificultad que con frecuencia tenemos para visualizar moléculas tridimensionales a partir de sus representaciones bidimensionales. Algunas veces es más sencillo determinar el número de isómeros si utilizamos modelos tridimensionales.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos isómeros existen del complejo cuadrado plano $[Pt(NH_3)_2ClBr]$?
Respuesta: Dos.

Un segundo tipo de estereoisomería es la **isomería óptica**. Los isómeros ópticos, llamados **enantiómeros**, son imágenes especulares que no pueden superponerse una sobre otra. Tienen la misma apariencia entre sí, como nuestra mano izquierda



▲ **Figura 24.20** **Isomería óptica.** Así como nuestras manos son imágenes especulares que no pueden superponerse entre sí (a), también lo son los isómeros ópticos, como los dos isómeros del $[Co(en)_3]^{3+}$ (b).

con nuestra mano derecha. Si observa su mano izquierda en un espejo, la imagen es idéntica a su mano derecha [Figura 24.20(a) ▲]. Sin embargo, por más que lo intente, no puede superponer sus manos una sobre la otra. Un ejemplo de un complejo que presenta este tipo de isomería es el ion $[Co(en)_3]^{3+}$. La figura 24.20(b) muestra los dos enantiómeros del $[Co(en)_3]^{3+}$ y la relación de imagen especular de uno con otro. Así como no hay manera de que podamos torcer o voltear nuestra mano derecha para que se vea idéntica a nuestra mano izquierda, de igual forma no hay manera de rotar uno de estos enantiómeros para hacerlo idéntico con el otro. Se dice que las moléculas o iones que no pueden superponerse en sus imágenes especulares son **quirales**. Las enzimas se encuentran entre las moléculas quirales más importantes y, como vimos en la sección 24.2, muchas enzimas contienen iones metálicos complejos. Sin embargo, una molécula no necesita tener un átomo metálico para ser quiral; sin embargo, en la sección 25.5 verá que muchas moléculas orgánicas, incluyendo algunas que son importantes en bioquímica, son quirales.

EJERCICIO RESUELTO 24.6 | Cómo predecir si un complejo tiene isómeros ópticos

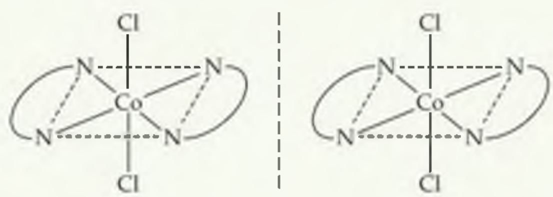
¿Los complejos *cis* o *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ tienen isómeros ópticos?

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con la fórmula química de dos isómeros estructurales y se nos pide determinar si alguno de ellos tiene isómeros ópticos. El ligando en es un ligando bidentado, por lo que los complejos tienen un número de coordinación igual a 6 y son octaédricos.

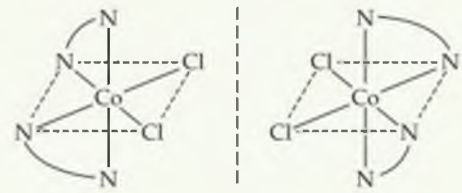
Estrategia: Debemos representar las estructuras de los isómeros cis y trans y sus imágenes especulares. Podemos dibujar el ligando en como dos átomos de N conectados por una línea, como se hizo en la figura 24.20. Si la imagen especular no puede superponerse con la estructura original, el complejo y su imagen especular son isómeros ópticos.

Resolución: El isómero trans del $[Co(en)_2Cl_2]^+$ y su imagen especular es



en donde la línea vertical punteada representa un espejo. Observe que la imagen especular del isómero trans es idéntica a la original. Como consecuencia, el *trans*$[Co(en)_2Cl_2]^+$ no presenta isomería óptica.

Sin embargo, la imagen especular del isómero cis del $[Co(en)_2Cl_2]^+$ no puede superponerse con la original:



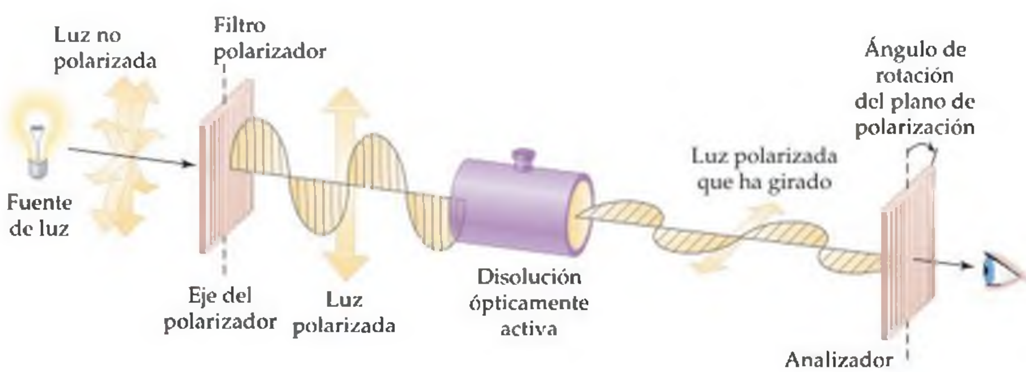
Entonces, las dos estructuras cis son isómeros ópticos (enantiómeros): el *cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ es un complejo quiral.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿El ion complejo cuadrado plano $[Pt(NH_3)(N_3)ClBr]^-$ tiene isómeros ópticos?
Respuesta: No.

La mayoría de las propiedades físicas y químicas de los isómeros ópticos son idénticas. Las propiedades de dos isómeros ópticos sólo difieren si están en un ambiente quiral, es decir, uno en el que haya un sentido de lo izquierdo y lo derecho. Por ejemplo, en presencia de una enzima quiral, la reacción de un isómero óptico podría catalizarse, mientras que el otro isómero no reaccionaría. En consecuencia, un isómero óptico podría producir un efecto fisiológico específico dentro del cuerpo, mientras que su imagen especular produce un efecto distinto o ninguno en lo absoluto. Las reacciones quirales también son extremadamente importantes en la síntesis de medicamentos y de otros productos químicos de importancia industrial.

Los isómeros ópticos en general se distinguen unos de otros por medio de sus interacciones con la luz polarizada en un plano. Si la luz se polariza, digamos pasándola a través de una lámina de película polarizante, las ondas de luz oscilan en un solo plano, como muestra la figura 24.21 ▼. Si pasamos la luz polarizada a través de una disolución que contiene un isómero óptico, el plano de polarización rota hacia la derecha (en el sentido de las manecillas del reloj) o hacia la izquierda (en el sentido contrario de las manecillas del reloj). El isómero que rota el plano de polarización hacia la derecha es **dextrorrotatorio**; se le conoce como el isómero dextro, o *d* (del latín *dexter*, "derecha"). Su imagen especular rota el plano de polarización hacia la izquierda; es **levorrotatorio** y se le conoce como el isómero levo, o *l* (del latín *laevus*, "izquierda"). Se encontró de manera experimental que el isómero del $[Co(en)_3]^{3+}$ que aparece del lado izquierdo de la figura 24.20(b) es el isómero *l* de este ion. Su imagen especular es el isómero *d*. Debido a su efecto sobre la luz polarizada en un plano, se dice que las moléculas quirales son **ópticamente activas**.



▲ **Figura 24.21 Actividad óptica.** Efecto de una disolución ópticamente activa sobre el plano de polarización de la luz polarizada en un plano. La luz no polarizada pasa a través de un polarizador. La luz polarizada resultante después pasa por una disolución que contiene un isómero óptico dextrorrotatorio. Como resultado, el plano de polarización de la luz rota hacia la derecha con respecto a un observador que mira hacia la fuente de luz.

PIÉNSELO UN POCO

¿En qué se parecen y en qué son diferentes los isómeros *d* y *l* de un compuesto?

Cuando una sustancia con isómeros ópticos se prepara en el laboratorio, el ambiente químico durante la síntesis en general no es quiral. Como consecuencia se obtienen cantidades iguales de los dos isómeros; se dice que la mezcla es **racémica**. Una mezcla racémica no rotará la luz polarizada debido a que los efectos rotatorios de los dos isómeros se cancelan entre sí.

24.5 COLOR Y MAGNETISMO

Los estudios sobre los colores y las propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición han desempeñado una función importante en el desarrollo de modelos modernos de enlace metal-ligando. En la sección 23.7 explicamos los distintos tipos de comportamiento magnético y en la sección 6.3 explicamos la interacción de la energía radiante con la materia. Analicemos brevemente la importancia de estas dos propiedades de los complejos de metales de transición antes de que intentemos desarrollar un modelo para los enlaces metal-ligandos.

Color

En la figura 23.21 vimos la gran variedad de colores que exhiben las sales de los iones de metales de transición y sus disoluciones acuosas. ∞ (Sección 23.7) En estos ejemplos las moléculas de agua ocupan la esfera de coordinación que rodea al metal. En general, el color de un complejo depende del elemento en particular, su estado de oxidación y de los ligandos unidos al metal. La figura 24.22 ▼ muestra cómo el color azul pálido característico del $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ cambia a un color azul intenso cuando los ligandos NH_3 reemplazan a los ligandos H_2O para formar $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Para que un compuesto tenga color, es necesario que absorba luz visible. La luz visible consiste de radiación electromagnética con longitudes de onda comprendidas en el intervalo de aproximadamente 400 a 700 nm. ∞ (Sección 6.1) La luz blanca contiene todas las longitudes de onda de esta región visible y puede dispersarse en un espectro de colores, cada uno de los cuales tiene un intervalo característico de

▲ **Figura 24.22 Efecto de los ligandos sobre el color.** Una disolución acuosa de $CuSO_4$ es de color azul pálido debido al $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ (izquierda). Cuando se agrega $NH_3(ac)$ (en medio y derecha), se forma el ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ de color azul intenso.

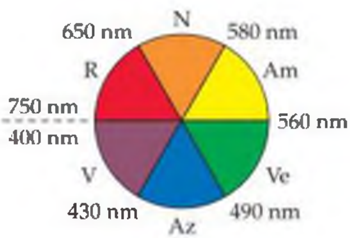
▲ **Figura 24.23 Espectro visible.** Relación entre color y longitud de onda de la luz visible (vea también la figura 6.4).

longitudes de onda, como muestra la figura 24.23 ▲. La energía de ésta o cualquier otra radiación electromagnética es inversamente proporcional a su longitud de onda: (Sección 6.2)

$$E = h\nu = h(c/\lambda) \quad [24.7]$$

Un compuesto absorberá radiación visible cuando ésta posea la energía necesaria para mover un electrón desde su estado de energía más bajo (basal) hacia algún estado excitado. (Sección 6.3) Entonces, *las energías específicas de radiación que una sustancia absorbe determinan los colores que ésta presenta.*

Cuando una muestra absorbe luz visible, el color que percibimos es la suma de los colores restantes que son reflejados o transmitidos por un objeto y que inciden en nuestros ojos. Un objeto opaco refleja la luz, mientras que uno transparente la transmite. Si un objeto absorbe todas las longitudes de onda de la luz visible, ninguna llega a nuestros ojos desde ese objeto y, como consecuencia, se ve negro. Si no absorbe luz visible, es blanco o incoloro. Si absorbe todas menos la luz naranja, el material se ve naranja. Sin embargo, también percibimos un color naranja cuando la luz visible de todos los colores, excepto el azul, incide en nuestros ojos. El naranja y el azul son **colores complementarios**, la supresión del azul de la luz blanca hace que la luz se vea naranja y viceversa. Entonces, un objeto tiene un color específico por una de dos razones: (1) éste refleja o transmite luz de ese color; (2) absorbe luz del color complementario. Podemos determinar los colores complementarios utilizando la rueda de color o cromática de pintor, como la que aparece en la figura 24.24 ◄. La rueda muestra los colores del espectro visible, desde el rojo hasta el violeta. Los colores complementarios, como el naranja y el azul, aparecen en la rueda como cuñas opuestas entre sí.



▲ **Figura 24.24 Rueda cromática de pintor.** Los colores con intervalos aproximados de longitudes de onda aparecen como cuñas. Los colores que son complementarios uno con otro se encuentran en posiciones opuestas.

EJERCICIO RESUELTO 24.7 | Relación de color absorbido a color observado

El ion complejo *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ absorbe luz principalmente de la región roja del espectro visible (la absorción más intensa es a 680 nm). ¿Cuál es el color del complejo?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos que relacionar el color absorbido por un complejo (rojo) al color observado en el complejo.

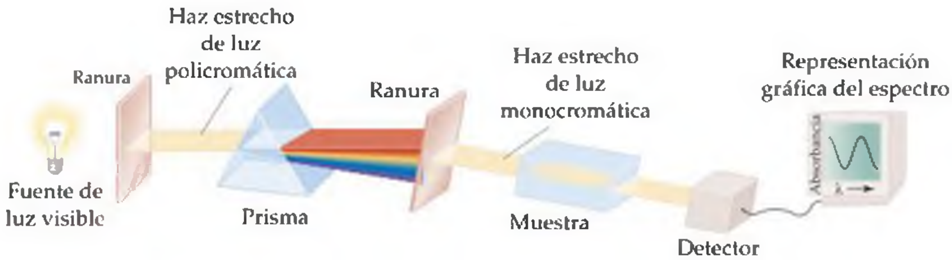
Estrategia: El color observado en una sustancia es complementario al color que ésta absorbe. Podemos utilizar la rueda de color de la figura 24.24 para determinar el color complementario.

Resolución: A partir de la figura 24.24 vemos que el verde es complementario al rojo, por lo que el complejo se ve de color verde.

Comentario: Como vimos en la sección 24.1, en el texto donde explicamos la tabla 24.1, este complejo verde fue uno de los que ayudaron a Werner a estableces su teoría de coordinación. El otro isómero geométrico de este complejo, el *cis*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, absorbe luz amarilla y por lo tanto se ve de color violeta.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

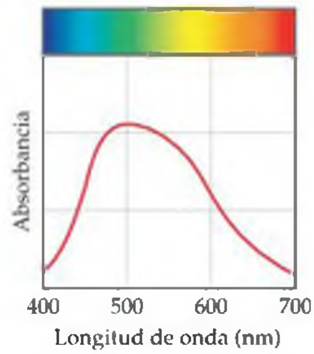
El ion $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ tiene una banda de absorción de aproximadamente 630 nm. ¿Cuál de los siguientes colores, azul cielo, amarillo, verde o rojo intenso, es más probable que describa este ion?
Respuesta: Azul cielo.



▲ **Figura 24.25 Determinación experimental de un espectro de absorción.** El prisma se rota de tal forma que pasen diferentes longitudes de onda de luz a través de la muestra. El detector mide la cantidad de luz que le llega, y esta información puede presentarse como la absorción a cada longitud de onda. La absorbancia es una medida de la cantidad de luz absorbida.

A la cantidad de luz absorbida por una muestra como una función de la longitud de onda se le conoce como **espectro de absorción**. El espectro de absorción visible de una muestra transparente puede determinarse como se muestra en la figura 24.25 ▲. El espectro del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, el cual explicamos en la sección 24.6, aparece en la figura 24.26 ▶. La absorción máxima del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se da aproximadamente a los 500 nm, pero la banda es ancha. Debido a que la muestra absorbe con más intensidad en las regiones verde y amarilla del espectro visible, se ve de color rojo violeta.

(a)



(b)

▲ **Figura 24.26 Color del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.** (a) Una disolución que contiene el ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. (b) Espectro de absorción visible del ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Magnetismo

Muchos complejos de metales de transición presentan paramagnetismo simple, como se describió en las secciones 9.8 y 23.7. En tales compuestos los iones metálicos individuales poseen cierto número de electrones no apareados. Es posible determinar el número de electrones no apareados por ion metálico a partir de su grado de paramagnetismo. Los experimentos revelan algunas comparaciones interesantes. Por ejemplo, los compuestos del ion complejo $[Co(CN)_6]^{3-}$ no tienen electrones no apareados, pero los compuestos del ion $[CoF_6]^{3-}$ tienen cuatro electrones no apareados por ion metálico. Ambos complejos contienen Co(III) con una configuración electrónica $3d^6$. ∞ (Sección 7.4) Es evidente que hay una diferencia importante en la forma en que los electrones se distribuyen en los orbitales del metal en estos dos casos. Cualquier teoría de enlace correcta debe explicar esta diferencia, y en la sección 24.6 presentaremos dicha teoría.

PIÉNSELO UN POCO

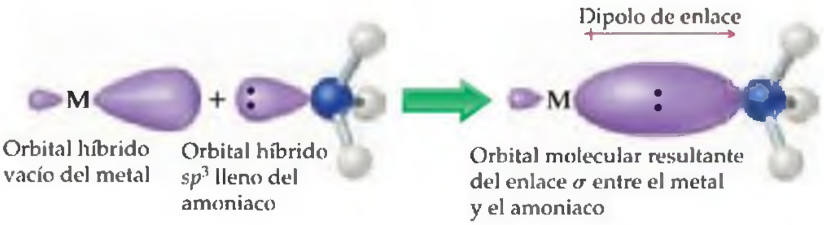
¿Cuál es la configuración electrónica para el **(a)** átomo de Co y **(b)** el ion Co^{3+}?, ¿cuántos electrones no apareados posee cada uno de ellos? (Vea la sección 7.4 para repasar la configuración electrónica de los iones).

24.6 TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO

Los científicos han reconocido desde hace mucho tiempo que la mayoría de las propiedades magnéticas y colores de los complejos de metales de transición están relacionados con la presencia de electrones *d* en los orbitales de los metales. En esta sección consideraremos un modelo de enlace de los complejos de metales de transición, llamado **teoría del campo cristalino**, que explica muchas de las propiedades que se observan en estas sustancias.*

La capacidad de un ion metálico de atraer ligandos como el agua alrededor de él es una interacción ácido-base de Lewis. ∞ (Sección 16.11) La base, es decir el ligando, dona un par de electrones a un orbital vacío adecuado del metal, como

**El nombre* campo cristalino *surgió debido a que la teoría se desarrolló en un principio para explicar las propiedades de materiales sólidos cristalinos, como el rubí. El mismo modelo teórico aplica a complejos en disolución.*



▲ **Figura 24.27 Formación de un enlace metal-ligando.** El ligando, el cual actúa como una base de Lewis, dona carga al metal a través del orbital híbrido del metal. El enlace que resulta es muy polar, con cierto carácter covalente. Con frecuencia es suficiente para asumir que la interacción metal-ligando tiene un carácter completamente electrostático, como se hace en el modelo del campo cristalino.

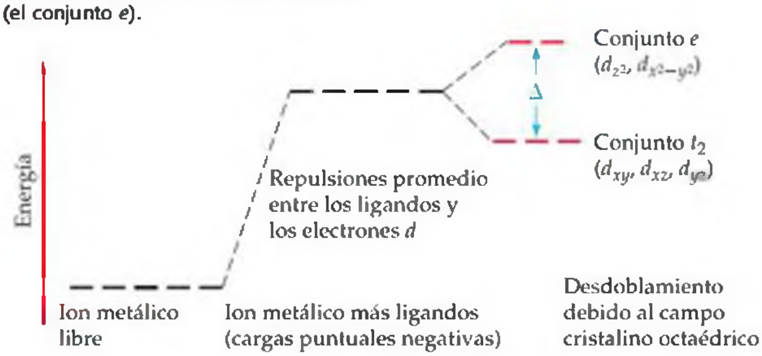
muestra la figura 24.27 ◂. Sin embargo, gran parte de la interacción de atracción entre el ion metálico y los ligandos que lo rodean se debe a las fuerzas electrostáticas entre la carga positiva del metal y las cargas negativas de los ligandos. Si el ligando es iónico, como en el caso del Cl^- o SCN^-, la interacción electrostática se presenta entre la carga positiva del centro metálico y la carga negativa del ligando. Cuando el ligando es neutro, como en el caso del H_2O o el NH_3, los extremos negativos de estas moléculas polares, las cuales contienen un par de electrones no compartidos, están orientados hacia el metal. En este caso, la interacción de atracción es del tipo ion-dipolo. ∞ (Sección 11.2) En cualquiera de los casos el resultado es el mismo: los ligandos son atraídos fuertemente hacia el centro metálico. Debido a la atracción electrostática entre el ion metálico positivo y los electrones de los ligandos, el complejo formado por el ion metálico y los ligandos tiene una energía menor que el metal y los ligandos separados por completo.

Aunque el ion metálico positivo es atraído hacia los electrones en los ligandos, los electrones *d* del ion metálico experimentan una repulsión por efecto de los ligandos (las cargas negativas se repelen entre sí). Analicemos este efecto con más detalle y en particular para el caso en el que los ligandos forman un arreglo octaédrico alrededor del ion metálico. En el caso del modelo del campo cristalino consideramos que los ligandos son puntos de carga negativos que repelen a los electrones de los orbitales *d*. La figura 24.28 ◂ muestra en dos etapas los efectos de estas cargas puntuales sobre las energías de los orbitales *d*. En la primera etapa, la energía *promedio* de los orbitales *d* aumenta debido a la presencia de las cargas puntuales. Entonces, los cinco orbitales *d* aumentan su energía en la misma cantidad. En la segunda etapa consideramos lo que le ocurre a las energías de los orbitales *d* individuales, cuando los ligandos forman un arreglo octaédrico.

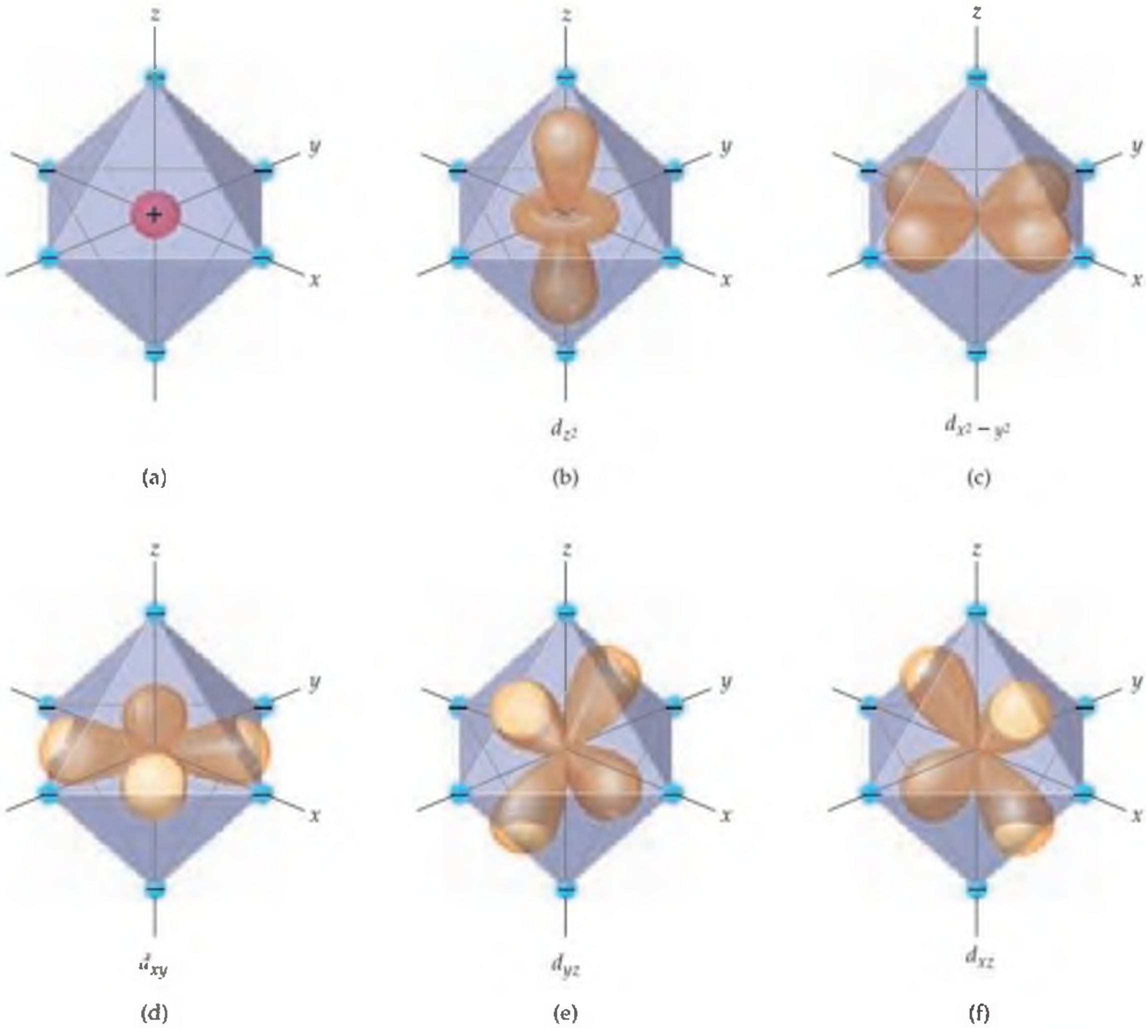
En un complejo octaédrico con un número de coordinación de 6, podemos visualizar a los ligandos aproximándose a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z*, como muestra la figura 24.29(a) ▸; este arreglo se conoce como *campo cristalino octaédrico*. Debido a que los orbitales *d* del ion metálico tienen formas diferentes, no todos tienen la misma energía bajo la influencia del campo cristalino. Para ver por qué, debemos considerar las formas de los orbitales *d* y cómo se orientan sus lóbulos con respecto a los ligandos.

La figura 24.29(b-f) muestra a los cinco orbitales *d* en un campo cristalino octaédrico. Observe que los orbitales d_{z_2} y $d_{x^2-y^2}$ tienen lóbulos orientados *a lo largo* de los ejes *x*, *y* y *z*, que apuntan *hacia* las cargas puntuales, mientras que los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} tienen lóbulos orientados *entre* los ejes a lo largo de los cuales se aproximan las cargas. La gran simetría del campo cristalino octaédrico indica que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ experimentan una repulsión de la misma magnitud por efecto del campo cristalino. Esos dos orbitales por lo tanto tienen la misma energía en presencia del campo cristalino. De modo análogo, los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} experimentan exactamente la misma repulsión, por lo que esos tres orbitales tienen la misma energía. Debido a que sus lóbulos apuntan directamente hacia las cargas negativas del ligando, los electrones de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ experimentan repulsiones más fuertes que las de los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}. Como resultado, hay una separación o desdoblamiento de energía, entre los tres orbitales *d* de energía más baja (llamado conjunto de orbitales t_2) y los dos orbitales de mayor energía (llamado conjunto *e*),* como muestra el lado derecho de la figura 24.28. El espacio o diferencia de energía entre los dos conjuntos de orbitales *d* se designa como Δ, una cantidad que frecuentemente se conoce como la *energía de desdoblamiento del campo cristalino*.

▼ **Figura 24.28 Energías de los orbitales *d* en un campo cristalino octaédrico.** Del lado izquierdo se muestran las energías de los orbitales *d* de un ion libre. Cuando se aproximan cargas negativas al ion, la energía promedio de los orbitales *d* aumenta (centro). Del lado derecho se muestra el desdoblamiento de los orbitales *d* debido al campo octaédrico. Debido a que la repulsión que experimentan los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ es mayor que la que experimentan los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}, los cinco orbitales *d* se desdoblan en un conjunto de tres de energía más baja (el conjunto t_2) y en un conjunto de dos de energía más alta (el conjunto *e*).



**La notación de t_2 para los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}, y e para los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ proviene de la aplicación de una rama de las matemáticas llamada teoría de grupos, a la teoría del campo cristalino. La teoría de grupos puede utilizarse para analizar los efectos de la simetría sobre las propiedades moleculares.*

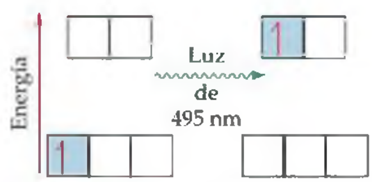


▲ **Figura 24.29 Los cinco orbitales *d* de un campo cristalino octaédrico.** (a) Un arreglo octaédrico de cargas negativas aproximándose a un ion metálico. (b–f) Las orientaciones de los orbitales *d* con respecto a las cargas negativas. Observe que los lóbulos de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (b y c) apuntan hacia las cargas, mientras que los lóbulos de los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} (d–f) apuntan entre las cargas.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles orbitales *d* tienen lóbulos que apuntan directamente hacia las cargas negativas en un campo cristalino octaédrico?

El modelo del campo cristalino nos ayuda a explicar los colores observados en los complejos de los metales de transición. La diferencia de energía entre los orbitales *d*, Δ, es del mismo orden de magnitud que la energía de un fotón de luz visible. Por lo tanto es posible que un complejo de un metal de transición absorba luz visible, la cual excita a un electrón desde los orbitales *d* de menor energía hacia los de mayor energía. Por ejemplo, en el caso del ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, el ion Ti(III) tiene una configuración electrónica $[Ar]3d^1$ (recuerde que cuando determinamos las configuraciones electrónicas de los iones de metales de transición, primero eliminamos los electrones *s*). ∞ (Sección 7.4) Entonces, al Ti(III) se le conoce como un "ion d^1". En el estado basal del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, el único electrón 3*d* reside en uno de los tres orbitales de menor energía del conjunto t_2. La absorción de luz con una longitud de onda de 495 nm (242 kJ/mol) excita al electrón 3*d* desde el conjunto t_2 de orbitales más bajo hasta el conjunto *e* más alto, como muestra la figura 24.30 ▸, y se genera el espectro de absorción de la figura 24.26. Como esta transición involucra la excitación de un electrón desde un conjunto de orbitales *d* hasta el otro, la llamamos **transición *d-d***. Como vimos antes, la absorción de radiación visible que produce esta transición *d-d* ocasiona que el ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se vea de color rojo-violeta.



▲ **Figura 24.30 Transición electrónica que acompaña a la absorción de luz.** El electrón 3*d* del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ es excitado desde los orbitales *d* de menor energía hacia los de mayor energía cuando es irradiado con luz de longitud de onda de 495 nm.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué los compuestos del Ti(IV) son incoloros?

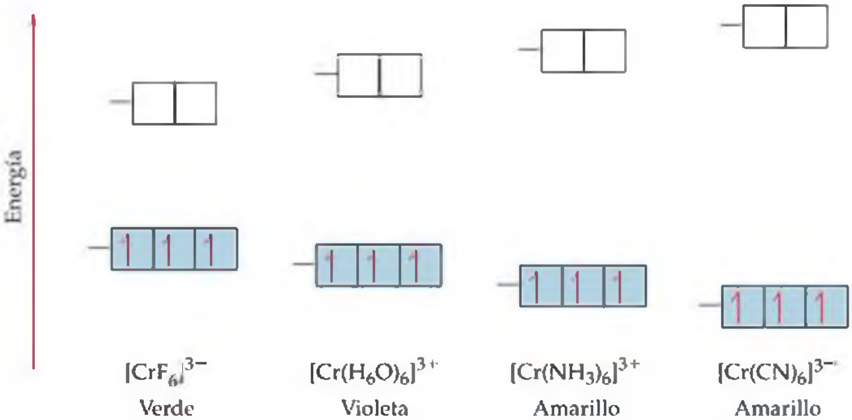
La magnitud del espacio de energía, Δ, y como consecuencia el color de un complejo depende tanto del metal como de los ligandos que lo rodean. Por ejemplo, el $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ es violeta claro, el $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ es violeta y el $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ es amarillo. Los ligandos pueden ordenarse de acuerdo con sus capacidades para aumentar el espacio de energía, Δ. La siguiente es una lista abreviada de ligandos comunes clasificados en orden de Δ creciente:

—— Decreciente Δ ⟶

$$Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < en < NO_2^- \text{(enlazado por medio del N)} < CN^-$$

A esta lista se le conoce como **serie espectroquímica**. La magnitud de Δ aumenta aproximadamente en un factor de 2 desde el extremo izquierdo hasta el extremo derecho de la serie espectroquímica.

Los ligandos que se encuentran en el extremo más bajo de Δ de la serie espectroquímica se denominan *ligandos de campo débil*; aquellos que se encuentran en el extremo más alto de Δ se denominan *ligandos de campo fuerte*. La figura 24.31 ◀ muestra esquemáticamente lo que ocurre con el desdoblamiento del campo cristalino cuando se cambia el ligando en una serie de complejos de cromo(III). Debido a que el átomo de Cr tiene una configuración electrónica $[Ar]3d^5 4s^1$, el Cr^{3+} tiene una configuración electrónica $[Ar]3d^3$; por lo tanto, el Cr(III) es un ion d^3. De acuerdo con la regla de Hund, los tres electrones $3d$ ocupan el conjunto de orbitales t_2, con un electrón en cada orbital y el mismo espín en todos los casos. ∞ (Sección 6.8) Conforme aumenta el campo ejercido por los seis ligandos circundantes, aumenta el desdoblamiento de los orbitales d del metal. Debido a que el espectro de absorción está relacionado con esta separación de energía, estos complejos varían en color.



▲ **Figura 24.31 Efecto del ligando sobre el desdoblamiento del campo cristalino.** Esta serie de complejos octaédricos del cromo(III) ilustra cómo aumenta el espacio de energía, Δ, entre los orbitales t_2 y e, conforme aumenta la fuerza del campo del ligando.

EJERCICIO RESUELTO 24.8 | Uso de la serie espectroquímica

¿Cuál de los siguientes complejos de Ti^{3+} presenta la absorción de la longitud de onda más corta del espectro visible: $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ti(en)_3]^{3+}$ o $[TiCl_6]^{3-}$?

SOLUCIÓN

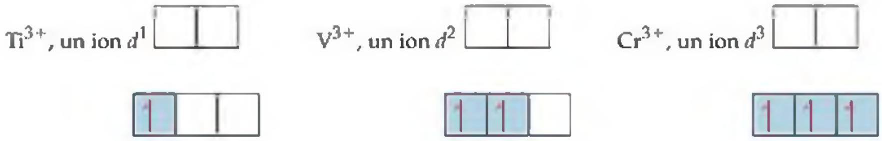
Análisis: Tenemos tres complejos octaédricos, cada uno de los cuales contiene Ti en el estado de oxidación +3. Debemos predecir qué complejo absorbe la longitud de onda más corta de la luz visible.

Estrategia: El Ti(III) es un ion d^1, por lo que anticipamos que la absorción se debe a una transición d-d, en la que el electrón $3d$ es excitado del conjunto t_2 de menor energía hasta el conjunto e de mayor energía. La longitud de onda de la luz absorbida se determina mediante la magnitud de la diferencia de energía, Δ. Así, utilizamos la posición de los ligandos en la serie espectroquímica para predecir los valores relativos de Δ. A mayor energía, menor longitud de onda (Ecuación 24.7).

Resolución: De los tres ligandos involucrados, H_2O, en y Cl^-, vemos que la etilendiamina (en) es la más elevada en la serie espectroquímica y por lo tanto ocasionará el mayor desdoblamiento, Δ, de los conjuntos de orbitales t_2 y e. A mayor desdoblamiento, menor longitud de onda de la luz absorbida. Por lo tanto, el complejo que absorbe la luz con longitud de onda más corta es el $[Ti(en)_3]^{3+}$.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

El espectro de absorción del $[Ti(NCS)_6]^{3-}$ muestra una banda que se encuentra en una posición intermedia en las longitudes de onda entre aquellas para el $[TiCl_6]^{3-}$ y el $[TiF_6]^{3-}$. ¿Qué podemos concluir con respecto a la posición del NCS^- en la serie espectroquímica?
Respuesta: Se encuentra entre el Cl^- y el F^-; es decir, $Cl^- < NCS^- < F^-$.

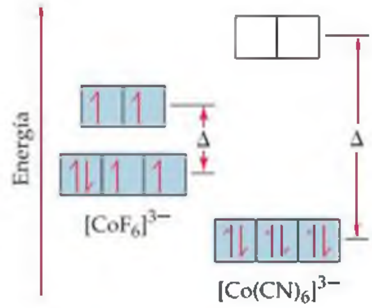


◀ **Figura 24.32 Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos.** Aquí mostramos la ocupación de los orbitales para los complejos con uno, dos y tres electrones *d* en un campo cristalino octaédrico.

Configuraciones electrónicas en complejos octaédricos

El modelo del campo cristalino también nos ayuda a comprender las propiedades magnéticas y algunas propiedades químicas importantes de los iones de metales de transición. A partir de la regla de Hund, esperamos que los electrones siempre ocuparán primero los orbitales vacíos de menor energía y que ocuparán un conjunto de orbitales degenerados, uno a la vez, con sus espines paralelos. (Sección 6.8) Entonces, si tenemos un complejo octaédrico d^1, d^2 o d^3, los electrones ocuparan el conjunto de orbitales t_2 de menor energía, con sus espines paralelos, como muestra la figura 24.32 ▲. Cuando debe añadirse un cuarto electrón, surge un problema. Si el electrón es añadido a un orbital t_2 de menor energía, se realiza una ganancia de energía de magnitud Δ, si se compara con la colocación del electrón en un orbital *e* de mayor energía. Sin embargo, esto tiene un costo energético, ya que el electrón ahora debe aparearse con el electrón que ya ocupa el orbital. La energía requerida para lograr esto, en comparación con colocar el electrón en otro orbital con espín paralelo, se conoce como **energía de apareamiento de espines**. La energía de apareamiento de espines surge de la mayor repulsión electrostática de dos electrones que comparten un orbital en comparación con dos que se encuentran en orbitales diferentes con el mismo espín electrónico.

Los ligandos que rodean al ion metálico, así como la carga de éste, con frecuencia cumplen funciones importantes para determinar cuál de las dos distribuciones electrónicas se presenta. En el caso del $[CoF_6]^{3-}$ y el $[Co(CN)_6]^{3-}$, los ligandos tienen una carga de 1−. Sin embargo, el ion F^- se encuentra en el extremo bajo de la serie espectroquímica, por lo que es un ligando de campo débil. El ion CN^- se encuentra en el extremo elevado de la serie espectroquímica, por lo que es un ligando de campo fuerte. Éste produce un espacio de energía mayor que el ion F^-. En la figura 24.33 ▶ se comparan los desdoblamientos de las energías del orbital *d* en estos dos complejos.



▲ **Figura 24.33 Complejos de espín alto y espín bajo.** Comparación del llenado de los orbitales *d* del ion $[CoF_6]^{3-}$ de espín alto (Δ pequeño) con el del ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ de espín bajo (Δ grande). Ambos complejos contienen cobalto(III), el cual tiene seis electrones 3*d*, 3d^6.

El cobalto(III) tiene una configuración electrónica [Ar]3d^6, por lo que éstos son complejos d^6. Imaginemos que agregamos estos seis electrones, uno a la vez, en los orbitales *d* del ion $CoF_6{}^{3-}$. Los tres primeros entrarán en los orbitales t_2 de menor energía con sus espines paralelos. El cuarto electrón podría entrar en uno de los orbitales t_2, apareándose con uno de los que ya están presentes. Hacerlo daría como resultado una ganancia de energía de magnitud Δ, que sería comparable con colocar al electrón en uno de los orbitales *e* de mayor energía. Sin embargo, tendría un costo energético de magnitud igual a la energía de apareamiento de espines. Como el F^- es un ligando de campo débil, Δ es pequeño, y la distribución más estable es aquella en la que el electrón se ubica en uno de los orbitales *e*. Asimismo, el quinto electrón que añadimos entra en el otro orbital *e*. Con todos los orbitales que contienen al menos un electrón, el sexto debe aparearse, y entra en un orbital t_2 de menor energía; finalizamos con cuatro de los electrones en el conjunto de orbitales t_2 y dos electrones en el conjunto *e*. En el caso del complejo $[Co(CN)_6]^{3-}$, el desdoblamiento del campo cristalino es mucho más grande. La energía de apareamiento de espines es menor que Δ, por lo que los seis electrones están apareados en los orbitales t_2, como se aprecia en la figura 24.33.

El complejo $[CoF_6]^{3-}$ es un **complejo de espín alto**, es decir, los electrones están distribuidos de tal forma que permanecen sin aparear tanto como sea posible. Por otra parte, el ion $[Co(CN)_6]^{3-}$ es un **complejo de espín bajo**, es decir, los electrones se distribuyen de tal modo que permanecen apareados tanto como sea posible. Estas dos diferentes distribuciones electrónicas pueden distinguirse con facilidad midiendo las propiedades magnéticas del complejo, como explicamos antes. El espectro de absorción también muestra características típicas que indican la distribución electrónica.

Los iones metálicos de la segunda y tercera series de transición (aquellos con electrones 4*d* y 5*d*) tienen orbitales *d* más grandes que aquellos de la primera serie (electrones 3*d*). Entonces, estos iones interactúan más intensamente con los ligandos, lo que da como resultado un mayor desdoblamiento del campo cristalino. Como consecuencia, los iones metálicos de la segunda y tercera series de transición son invariablemente de espín bajo en un campo cristalino octaédrico.

EJERCICIO RESUELTO 24.9 | **Predicción del número de electrones no apareados en un complejo octaédrico**

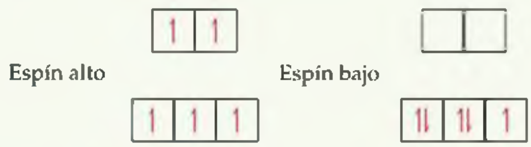
Prediga el número de electrones no apareados en complejos hexacoordinados de Fe^{3+} de espín alto y espín bajo.

SOLUCIÓN

Análisis: Debemos determinar cuántos electrones no apareados hay en los complejos del ion metálico Fe^{3+} de espín alto y espín bajo.

Estrategia: Debemos considerar cómo es que los electrones ocupan los orbitales d del Fe^{3+}, cuando el metal está en un complejo octaédrico. Existen dos posibilidades: una que da un complejo de espín alto y la otra que da un complejo de espín bajo. La configuración electrónica del Fe^{3+} nos da el número de electrones d. Después determinamos cómo es que estos electrones ocupan los conjuntos t_2 y e de orbitales d. En el caso de espín alto, la diferencia de energía entre los orbitales t_2 y e es pequeña, y el complejo tiene el número máximo de electrones no apareados. En el caso de espín bajo, la diferencia de energía es entre los orbitales t_2 y e es grande, lo que ocasiona que los orbitales t_2 se llenen antes de que cualquier electrón ocupe los orbitales e.

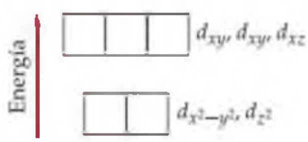
Resolución: El Fe^{3+} es un ion d^5. En un complejo de espín alto, los cinco electrones se encuentran no apareados, con tres en los orbitales t_2 y dos en los orbitales e. En un complejo de espín bajo, los cinco electrones se encuentran en el conjunto t_2 de orbitales d, por lo que hay un electrón no apareado:



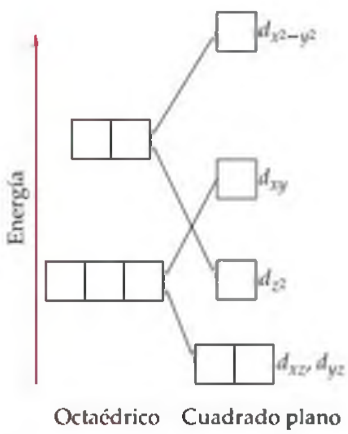
EJERCICIO DE PRÁCTICA

En el caso de complejos octaédricos, ¿en cuáles configuraciones electrónicas d podemos distinguir distribuciones de alto y de espín bajo?

Respuesta: d^4, d^5, d^6, d^7.



▲ **Figura 24.34 Energías de los orbitales d en un campo cristalino tetraédrico.**



▲ **Figura 24.35 Energías de los orbitales d en un campo cristalino cuadrado plano.** Los cuadros de la izquierda muestran las energías de los orbitales d en un campo cristalino octaédrico. Conforme se eliminan las dos cargas negativas del eje z, las energías de los orbitales d cambian, como indican las líneas entre los cuadros. Cuando las cargas son eliminadas por completo, el resultado es la geometría cuadrada plana originando el desdoblamiento de las energías de los orbitales d representadas por los cuadros de la derecha.

Complejos tetraédricos y cuadrados planos

Hasta el momento hemos considerado el modelo de campo cristalino sólo para los complejos que tienen una geometría octaédrica. Cuando sólo hay cuatro ligandos alrededor del metal, la geometría usualmente es tetraédrica, excepto en el caso especial de los iones metálicos con una configuración electrónica d^8, la cual explicaremos en un momento. El desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales d del metal en un complejo tetraédrico difiere del que se presenta en complejos octaédricos. Cuatro ligandos equivalentes pueden interactuar con un ion metálico central de forma más efectiva aproximándose a lo largo de los vértices de un tetraedro. Resulta que el desdoblamiento de los orbitales d del metal en un cristal tetraédrico es exactamente opuesto al de un octaedro, lo cual no es fácil de explicar en unos cuantos renglones. Es decir, los tres orbitales d del metal del conjunto t_2 aumentan su energía, y los dos orbitales del conjunto e la disminuyen, como ilustra la figura 24.34 ◄. Debido a que sólo hay cuatro ligandos en lugar de seis, como en el caso del octaedro, el desdoblamiento del campo cristalino es mucho más pequeño en el caso de los complejos tetraédricos. Los cálculos muestran que para el mismo ion metálico y conjunto de ligandos, el desdoblamiento del campo cristalino en un complejo tetraédrico equivale a sólo cuatro novenos del que se da en el complejo octaédrico. Por esta razón todos los complejos tetraédricos son de espín alto; el campo cristalino nunca es lo suficientemente grande para superar las energías de apareamiento de espines.

Los complejos cuadrados planos, en los que los cuatro ligandos se distribuyen alrededor del ion metálico en un plano, pueden visualizarse como formados mediante la eliminación de dos ligandos del eje vertical z del complejo octaédrico. Los cambios que ocurren en los niveles de energía de los orbitales d aparecen en la figura 24.35 ◄. Observe en particular que el orbital d_{z^2} es ahora mucho más bajo en energía que el orbital $d_{x^2-y^2}$, debido a que los ligandos a lo largo del eje vertical z han sido eliminados.

Los complejos cuadrados planos son característicos de los iones metálicos con una configuración electrónica d^8. Casi siempre son de espín bajo, es decir, los ocho electrones d tienen sus espines apareados para formar un complejo diamagnético. Tal arreglo (o distribución) electrónico es muy común entre los iones de metales pesados, como el Pd^{2+}, Pt^{2+}, Ir^{+} y Au^{3+}.

PIÉNSELO UN POCO

¿Por qué la energía de los orbitales d_{xz} y d_{yz} es más baja que la del orbital d_{xy} en los complejos cuadrados planos?

EJERCICIO RESUELTO 24.10 | Distribución de electrones en los orbitales *d* en complejos tetraédricos y cuadrados planos

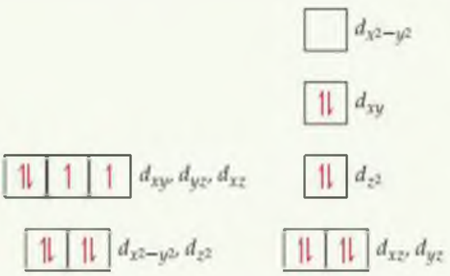
Los complejos de níquel(II) tetracoordinados presentan tanto geometría cuadrada plana como tetraédrica. Los complejos tetraédricos como el $[NiCl_4]^{2-}$ son paramagnéticos, y los cuadrados planos como el $[Ni(CN)_4]^{2-}$ son diamagnéticos. En cada caso muestre cómo los electrones *d* del níquel(II) se distribuyen en los orbitales *d* en un diagrama adecuado de desdoblamiento del campo cristalino.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con dos complejos que contienen Ni^{2+}, uno tetraédrico y otro cuadrado plano. Se nos pide utilizar los diagramas adecuados de campos cristalinos para describir cómo en cada caso los electrones *d* ocupan los orbitales *d*.

Estrategia: Primero debemos determinar el número de electrones *d* que posee el Ni^{2+}, y luego utilizar la figura 24.34 para el complejo tetraédrico y la figura 24.35 para el complejo cuadrado plano.

Resolución: El níquel(II) tiene una configuración electrónica de $[Ar]3d^8$. La distribución de electrones en los orbitales *d* en las dos geometrías es



Tetraédrica   Cuadrada plana

Comentario: Observe que el complejo tetraédrico es paramagnético con dos electrones no apareados, mientras que el complejo cuadrado plano es diamagnético. El níquel(II) forma complejos octaédricos con más frecuencia que cuadrados planos, mientras que metales más pesados d^8 tienden a favorecer la coordinación cuadrada plana.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos electrones no apareados predice para el ion tetraédrico $[CoCl_4]^{2-}$?
Respuesta: Tres.

Hemos visto que el modelo de campo cristalino proporciona una base para explicar muchas características de los complejos de metales de transición. De hecho, puede utilizarse para explicar muchas observaciones adicionales a las que hemos estudiado. Sin embargo, muchas evidencias muestran que el enlace entre iones de metales de transición y ligandos debe tener cierto carácter covalente. La teoría del orbital molecular ∞ (Secciones 9.7 y 9.8) también puede utilizarse para describir los enlaces de los complejos, aunque la aplicación de la teoría del orbital molecular a los compuestos de coordinación no la explicaremos aquí. El modelo del campo cristalino proporciona una primera descripción adecuada y útil de la estructura electrónica de los complejos, aunque no completamente precisa en todos sus detalles.

Un panorama detallado COLOR POR TRANSFERENCIA DE CARGA

▲ **Figura 24.36 Efecto de las transiciones de transferencia de carga.** De izquierda a derecha aparecen los compuestos $KMnO_4$, K_2CrO_4 y $KClO_4$. El $KMnO_4$ y K_2CrO_4 son intensamente coloridos debido a sus transiciones de transferencia de carga de ligando a metal (TCLM) en los aniones MnO_4^- y CrO_4^{2-}. No existen orbitales de valencia *d* en Cl, de manera que la transición de transferencia de carga en el ClO_4^- requiere de luz ultravioleta y el $KClO_4$ es blanco.

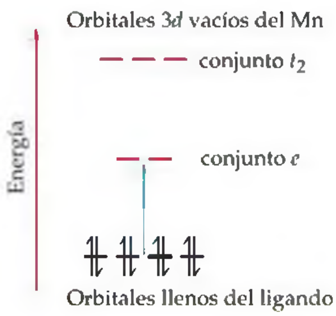
Probablemente en sus prácticas de laboratorio de este curso ha visto muchos compuestos coloridos de los metales de transición. Muchos de ellos presentan color debido a las transiciones *d-d*, en las que la luz visible excita los electrones de un orbital *d* a otro. Sin embargo, existen otros complejos de metales de transición que obtienen su color de tipos diferentes de excitación que involucran orbitales *d*. Dichas dos sustancias comunes de este tipo son el ion permanganato (MnO_4^-) de color violeta intenso y el ion cromato (CrO_4^{2-}) de color amarillo brillante, de los cuales se muestran sales en la figura 24.36▲. Tanto el MnO_4^- como el CrO_4^{2-} son complejos tetraédricos.

El ion permanganato absorbe intensamente la luz visible con una absorción máxima a una longitud de onda de 565 nm: a la absorción intensa en la región amarilla del espectro visible se debe la apariencia violeta de las sales y de las disoluciones del ion (el violeta es el color complementario del amarillo). ¿Qué sucede durante esta absorción? El ion MnO_4^-es un complejo de Mn(VII), el cual tiene una configuración electrónica d^0. Como tal, la absorción en el complejo no se pueden deber a la transición *d-d* debido a que no existen electrones *d* que excitar! Sin embargo, eso no significa que los orbitales *d* no estén involucrados en la transición. La excitación en el ion MnO_4^- se debe a una *transición de transferencia de carga*, en la cual un electrón en uno de los ligandos del oxígeno se excita a un orbital *d* desocupado en el átomo de Mn (Figura 24.37►). En esencia, un electrón se transfiere desde un ligando al metal, de modo que a esta transición se le llama *transferencia de carga de ligando a metal (TCLM)*. A una transición TCLM también se debe el color de CrO_4^{2-}, el cual es un complejo d^0 de Cr(VI). En la figura 24.36 se muestra además una sal de ion perclorato (ClO_4^-). Al igual que el MnO_4^-, el ClO_4^- es tetraédrico y tiene su átomo central en el estado de oxidación +7. Sin embargo, debido a que el átomo de Cl no tiene orbitales *d* bajos, la excitación de un electrón requiere un fotón más energético que en el caso del MnO_4^-. La primera absorción para el ClO_4^- se encuentra en la región ultravioleta del espectro, de manera que se transmite toda la luz visible y la sal tiene apariencia blanca.

Otros complejos exhiben excitaciones de transferencia de carga en la cual un electrón desde el átomo metálico se excita hacia un orbital vacío en un ligando. A dicha excitación se le llama *transición de transferencia de carga de metal a ligando (TCML)*.

Por lo general las transiciones de transferencia de carga son más intensas que las transiciones *d-d*. Muchos pigmentos que contienen metal utilizados para la pintura en aceite, como el amarillo de cadmio [CdS), el amarillo de cromo ($PbCrO_4$] y el rojo ocre (Fe_2O_3) tienen colores intensos debido a las transiciones de transferencia de carga.

***Ejercicio relacionado:* 24.64.**



◄ **Figura 24.37 Transición de transferencia de carga de ligando a metal (TCML) en el MnO_4^-.** Como lo indica la flecha azul, un electrón se excita desde un par no enlazante del O hacia uno de los orbitales *d* vacíos del Mn.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

El ion oxalato tiene la estructura de Lewis que aparece en la tabla 24.2. **(a)** Muestre la estructura geométrica del complejo formado por la coordinación de oxalato a cobalto(II), para formar $[Co(C_2O_4)(H_2O)_4]$. **(b)** Escriba la fórmula de la sal que se forma por medio de la coordinación de los tres iones oxalato al Co(II), asumiendo que el catión de balanceo de carga es el Na^+. **(c)** Esquematice todos los isómeros geométricos posibles para el complejo de cobalto formado en el inciso (b). ¿Es alguno de éstos un isómero quiral? Explique su respuesta. **(d)** La constante de equilibrio para la formación del complejo de cobalto(II) se produce mediante la coordinación de los tres aniones oxalato, como en el inciso (b), es 5.0×10^9. Por comparación, la constante de formación para la formación del complejo de cobalto(II) con tres moléculas de *orto*-fenantrolina (Tabla 24.2) es 9×10^{19}.

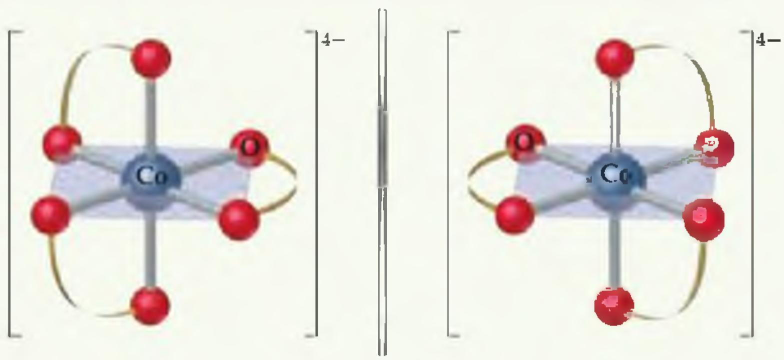
A partir de estos resultados, ¿cuáles son sus conclusiones con respecto a las propiedades de base de Lewis de los dos ligandos ente el cobalto(II)? **(e)** Utilice el método descrito en el Ejercicio resuelto 17.14 y calcule la concentración del ion Co(II) libre acuoso en una disolución que en un principio contiene ion oxalato 0.040 *M* y $Co^{2+}(ac)$ 0.0010 *M*.

SOLUCIÓN

(a) El complejo que se forma mediante la coordinación de un ion oxalato es octaédrico:

(b) Debido a que el ion oxalato tiene una carga de 2−, la carga neta de un complejo con tres aniones oxalato y un ion Co^{2+} es 4−. Por lo tanto, el compuesto coordinado tiene la fórmula $Na_4[Co(C_2O_4)_3)]$.

(c) Existe sólo un isómero geométrico. Sin embargo, el complejo es quiral de la misma manera que el complejo $[Co(en)_3]^{3+}$, que aparece en la figura 24.20(b). Estas dos imágenes especulares no se pueden superponer, de manera que existen dos enantiómeros:



(d) El ligando *orto*-fenantrolina es bidentado, como el ligando oxalato, de manera que ambos presentan el efecto quelato. De esta manera podemos concluir que la *orto*-fenantrolina es una base de Lewis más fuerte hacia el Co^{2+} que el oxalato. Esta conclusión es consistente con lo que hemos aprendido acerca de las bases en la sección 16.7, es decir, que las bases de nitrógeno por lo general son más fuertes que las bases de oxígeno (por ejemplo, recuerde que el NH_3 es una base más fuerte que el H_2O).

$$Co^{2+}(ac) + 3\,Ox^{2-}(ac) \rightleftharpoons [Co(Ox)_3]^{4-}(ac)$$

La expresión para la constante de formación es

$$K_f = \frac{[[Co(Ox)_3]^{4-}]}{[Co^{2+}][Ox^{2-}]^3}$$

Debido a que K_f es muy grande, es posible asumir que en esencia todo el Co^{2+} se convierte en el complejo de oxalato. Bajo esta suposición, la concentración final de $[Co(Ox)_3]^{3-}$ es 0.0010 *M* y la del ion oxalato es $[Ox^{2-}] = (0.040) - (3(0.0010) = 0.037\ M$ (reaccionan tres iones $O_x{}^{2-}$ con cada ion Co^{2+}). Entonces se tiene

$$[Co^{2+}] = xM,\ [Ox^{2-}] \cong 0.037\ M,\ [[Co(Ox)_3]^{4-}] \cong 0.0010\ M$$

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, se tiene

$$K_f = \frac{(0.0010)}{x(0.037)^3} = 5 \times 10^9$$

Despejando x se obtiene 4×10^{-9} *M*. A partir de esto, es posible ver que el oxalato se ha coordinado a prácticamente todo el Co^{2+} presente en la disolución, salvo una fracción minúscula.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Sección 24.1 Los **compuestos de coordinación** son sustancias que contienen **complejos metálicos**. Los complejos metálicos contienen iones metálicos enlazados a varios aniones o moléculas circundantes conocidos como **ligandos**. El ion metálico y sus ligandos constituyen la **esfera de coordinación** del complejo. El átomo del ligando que se une al ion metálico es el **átomo donador**. El número de átomos donadores unidos al ion metálico es el **número de coordinación** del ion metálico. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6; las geometrías de coordinación más comunes son la tetraédrica, cuadrada plana y octaédrica.

Secciones 24.2 y 24.3 Los ligandos que ocupan solamente un sitio en una esfera de coordinación se llaman **ligandos monodentados**. Si un ligando tiene varios átomos donadores que se pueden coordinar de manera simultánea con el ion metálico, se trata de un **ligando polidentado** y se hace referencia a éste como un **agente quelante**. Dos ejemplos comunes son la etilendiamina, designada como en, la cual es un **ligando bidentado**, y el ion etilendiaminotetraacetato, $[EDTA]^{4-}$, el cual tiene seis átomos donadores potenciales. En general, los agentes quelantes forman complejos más estables que los ligandos monodentados, una observación conocida como **efecto quelato**. Muchas moléculas biológicamente importantes, como las **porfirinas**, son complejos de agentes quelantes. Un grupo relacionado con los pigmentos de las plantas conocido como **clorofila** es importante en la **fotosíntesis**, el proceso mediante el cual las plantas utilizan la energía solar para convertir el CO_2 y H_2O en carbohidratos.

Como en la nomenclatura de otros compuestos inorgánicos se siguen reglas específicas para nombrar a los compuestos de coordinación. Por lo general, se especifica el número y el tipo de ligandos unidos al ion metálico así como el estado de oxidación del ion metálico.

Sección 24.4 Los **isómeros** son compuestos con la misma composición pero con una distribución diferente de los átomos y por lo tanto propiedades distintas. Los **isómeros estruturales** difieren en la disposición de los enlaces de los ligandos. Una forma sencilla de isomería estructural, conocida como **isomería de enlace**, ocurre cuando un ligando es capaz de coordinarse con un ion metálico a través de uno u otro de los dos átomos donadores. Los **isómeros de esfera de coordinación** contienen ligandos diferentes en la esfera de coordinación.

Los **estereoisómeros** son isómeros con sus enlaces químicos dispuestos del mismo modo pero diferentes distribuciones espaciales de ligandos. Las formas más comunes de estereoisomería son la **isomería geométrica** y la **isomería óptica**. Los isómeros geométricos difieren entre sí en la posición relativa de los átomos donadores en la esfera de coordinación; los más comunes son los isómeros cis-trans. Los isómeros ópticos son imágenes especulares, imposibles de superponer uno con otro. Los isómeros geométricos difieren entre sí en sus propiedades químicas y físicas; sin embargo, los isómeros ópticos o **enantiómeros** son **quirales**, lo que significa que tienen un sentido específico hacia la "derecha" o hacia la "izquierda" y difieren sólo por la presencia de un ambiente quiral. Los isómeros ópticos se pueden distinguir entre sí por sus interacciones con la luz polarizada en un plano; las disoluciones de un isómero rotan el plano de polarización hacia la derecha (**dextrorrotatorio**) y las disoluciones de sus imágenes especulares rotan el plano hacia la izquierda (**levorrotatorio**). Por lo tanto, las moléculas quirales son **ópticamente activas**. Una mezcla 50-50 de dos isómeros ópticos no rota la luz polarizada en un plano y se dice que es **racémica**.

Sección 24.5 El estudio de los colores y de las propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición ha desempeñado importantes funciones en la formulación de las teorías de enlace para estos compuestos. Una sustancia tiene un color particular debido a que (1) refleja o transmite luz de dicho color o (2) absorbe la luz del **color complementario**. La cantidad de luz absorbida por una muestra como una función de la longitud de onda se conoce como su **espectro de absorción**. La luz que se absorbe proporciona la energía para excitar los electrones hacia estados de energía más altos.

Es posible determinar el número de electrones no apareados en un complejo a partir de su grado de paramagnetismo. Los compuestos con electrones apareados son diamagnéticos.

Sección 24.6 La **teoría del campo cristalino** explica con éxito muchas propiedades de los compuestos de coordinación, incluyendo su color y magnetismo. En este modelo la interacción entre el ion metálico y el ligando se considera como electrostática. Debido a que algunos orbitales *d* apuntan directamente hacia los ligandos mientras que otros se apuntan entre ellos, los ligandos ocasionan el desdoblamiento de las energías de los orbitales *d* del metal. En el caso de un complejo octaédrico, los orbitales *d* se desdoblan en un conjunto de menor energía de tres orbitales degenerados (el conjunto t_2) y un conjunto de mayor energía de dos orbitales degenerados (el conjunto *e*). La luz visible puede provocar una **transición *d-d***, en la cual se excita un electrón desde un orbital *d* de baja energía hacia un orbital *d* de alta energía. La **serie espectroquímica** ordena los ligandos de acuerdo a su capacidad para desdoblar la energía del orbital *d* en complejos octaédricos.

Los ligandos de campo fuerte crean un desdoblamiento de las energías de los orbitales *d* que es lo suficientemente grande para superar la **energía de apareamiento de espines**. Entonces, los electrones *d* se aparean preferentemente en los orbitales de menor energía, lo que produce **complejos de espín bajo**. Cuando los ligandos ejercen un campo cristalino débil, el desdoblamiento de los orbitales *d* es pequeño. Entonces los electrones ocupan preferentemente los orbitales *d* de mayor energía en vez de aparearse en el conjunto de menor energía, y producen un **complejo de espín alto**.

El modelo del campo cristalino aplica además a complejos tetraédricos y cuadrados planos, lo que origina patrones diferentes de desdoblamiento de orbitales *d*. En un campo cristalino tetraédrico, el desdoblamiento de los orbitales *d* es exactamente opuesto al caso octaédrico. El desdoblamiento mediante un campo cristalino tetraédrico es mucho menor que el correspondiente a un campo cristalino octaédrico, por lo que los complejos tetraédricos siempre son complejos de espín alto.

HABILIDADES CLAVE

- Determinar el número de oxidación y el número de electrones *d* para los iones metálicos en complejos.
- Mencionar los compuestos de coordinación dada su fórmula y escribir su fórmula dado su nombre.
- Reconocer y dibujar los isómeros geométricos de un complejo.
- Reconocer y dibujar los isómeros ópticos de un complejo.
- Utilizar la teoría del campo cristalino para explicar los colores y para determinar el número de electrones no apareados en un complejo.

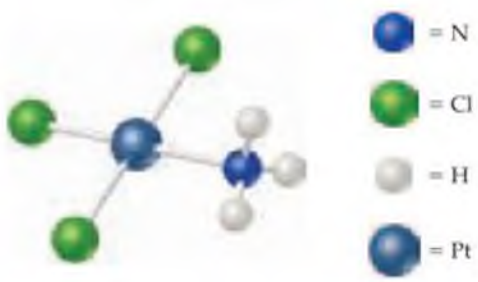
VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

24.1 **(a)** Dibuje la estructura del $Pt(en)Cl_2$. **(b)** ¿Cuál es el número de coordinación del platino en este complejo y cuál es su geometría de coordinación? **(c)** ¿Cuál es el estado de oxidación del plantino? [Sección 24.1]

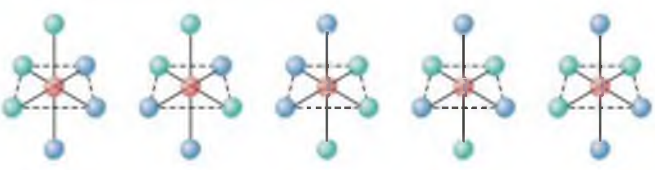
24.2 Represente la estructura de Lewis para el ligando que aparece a continuación. **(a)** ¿Cuáles átomos pueden funcionar como átomos donadores? Clasifique este ligando como monodentado, bidentado o tridentado. **(b)** ¿Cuántos de estos ligandos son necesarios para llenar la esfera de coordinación en un complejo octaédrico? [Sección 24.2]

$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CO_2^-$

24.3 El ion complejo que aparece a continuación tiene una carga 1−. Mencione de qué ion complejo se trata. [Sección 24.3]

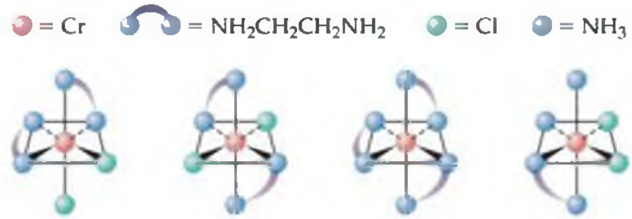


24.4 Existen dos isómeros geométricos de complejos octaédricos de tipo MA_3X_3, donde M es un metal y A y X son ligandos monodentados. De los complejos que aparecen aquí, ¿cuáles son idénticos a (1) y cuáles son los isómeros geométricos de (1)? [Sección 24.4]



(1) (2) (3) (4) (5)

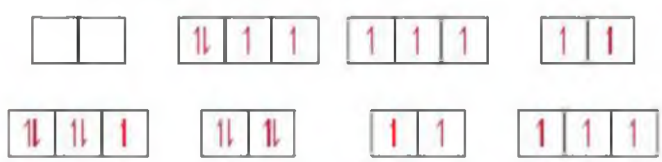
24.5 Cuál de los siguientes complejos son quirales? Explique su respuesta. [Sección 24.4]



(1) (2) (3) (4)

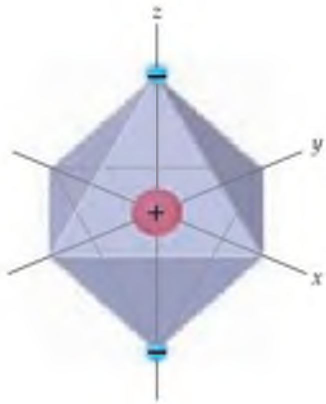
24.6 Asuma que las dos disoluciones que aparecen a continuación tienen un espectro de absorción con un solo pico de absorción como el que aparece en la figura 24.26. ¿Cuál color absorbe cada disolución de manera más intensa? [Sección 24.5]

24.7 Considere los siguientes diagramas de desdoblamiento del campo cristalino. Seleccione el que coincida con las siguientes descripciones: **(a)** un complejo de Fe^{3+} octaédrico de campo débil, **(b)** un complejo de Fe^{3+} octaédrico de campo fuerte, **(c)** un complejo de Fe^{3+} tetraédrico, **(d)** un complejo de Ni^{2+} tetraédrico (los diagramas no indican las magnitudes relativas de Δ). [Sección 24.6]



(1) (2) (3) (4)

24.8 Considere el campo cristalino que aparece a continuación, en el cual las cargas negativas se encuentran en el eje *z*. Mediante la figura 24.29 como guía, prediga cuál orbital *d* tiene los lóbulos más cercanos a las cargas. ¿Cuáles dos tienen lóbulos más alejados de sus cargas? Prediga el desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales *d* en los complejos lineales. [Sección 24.6]



EJERCICIOS

Introducción a los complejos metálicos

24.9 **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre los conceptos de Werner de la *valencia primaria* y la *valencia secundaria*? ¿Qué términos utilizamos ahora para estos conceptos? **(b)** ¿Por qué las moléculas de NH_3 pueden actuar como ligando pero las moléculas de BH_3 no?

24.10 **(a)** ¿Cuál es el significado del término *número de coordinación*, como se aplica a complejos metálicos? **(b)** En general, ¿qué característica estructural destaca las sustancias que se pueden utilizar como ligandos en los complejos metálicos? Dé un ejemplo de un ligando que es neutro y uno que tenga carga negativa. **(c)** ¿Espera que los ligandos con carga positiva sean comunes? Explique su respuesta. **(d)** ¿Qué tipo de enlaces químicos son característicos de los compuestos de coordinación? Ejemplifíquelo con el compuesto $Co(NH_3)_6Cl_3$.

24.11 Un complejo se escribe como $NiBr_2 \cdot 6\ NH_3$. **(a)** ¿Cuál es el estado de oxidación del átomo de Ni en este complejo? **(b)** ¿Cuál es el número de coordinación probable para el complejo? **(c)** Si el complejo se trata con $AgNO_3(ac)$ en exceso, ¿cuántas moles de AgBr se precipitarán por mol de complejo?

24.12 Un cierto complejo de metal M se formula como $MCl_3 \cdot 3\ H_2O$. El número de coordinación del complejo no se conoce pero se espera que sea de 4 o 6. **(a)** ¿Proporcionan información las medidas de conductividad acerca del número de coordinación? **(b)** Al utilizar las medidas de conductividad para evaluar cuáles ligandos están enlazados al ion metálico, ¿qué se puede asumir respecto a la velocidad a la cual los ligandos entran o salen de la esfera de coordinación del metal?

24.13 Indique el número de coordinación del metal y el número de oxidación del metal en cada uno de los siguientes complejos:
(a) $Na_2[CdCl_4]$
(b) $K_2[MoOCl_4]$
(c) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
(d) $[Ni(CN)_5]^{3-}$
(e) $K_3[V(C_2O_4)_3]$
(f) $[Zn(en)_2]Br_2$

24.14 Indique el número de coordinación del metal y el número de oxidación del metal en cada uno de los siguientes complejos:
(a) $K_3[Co(CN)_6]$
(b) $Na_2[CdBr_4]$
(c) $[Pt(en)_3](ClO_4)_4$
(d) $[Co(en)_2(C_2O_4)]^+$
(e) $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
(f) $[Cu(bipi)_2I]I$

24.15 Determine el número y tipo de cada átomo donador en cada uno de los complejos del ejercicio 24.13.

24.16 ¿Cuál es el número y tipos de átomos donadores en cada uno de los complejos del ejercicio 24.14?

Ligandos polidentados; nomenclatura

24.17 **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre un ligando monodentado y un ligando bidentado? **(b)** ¿Cuántos ligandos bidentados son necesarios para llenar la esfera de coordinación de un complejo hexacoordinado? **(c)** Se le indica que cierta molécula puede funcionar como ligando tridentado. De acuerdo con esta afirmación, ¿qué conoce respecto a la molécula?

24.18 Para cada uno de los siguientes ligandos polidentados, determine (i) el número máximo de sitios de coordinación que puede ocupar el ligando en un solo ion metálico y (ii) el número y el tipo de átomos donadores en el ligando: **(a)** etilendiamina (en), **(b)** bipiridina (bipi), **(c)** el anión oxalato ($C_2O_4^{2-}$), **(d)** el ion 2− de la molécula de porfina (Figura 24.8); **(e)** $[EDTA]^{4-}$.

24.19 Los ligandos polidentados pueden variar en el número de posiciones de coordinación que ocupan. En cada uno de los siguientes, identifique el ligando polidentado presente e indique el número probable de posiciones de coordinación que ocupan:
(a) $[Co(NH_3)_4(o\text{-fen})]Cl_3$
(b) $[Cr(C_2O_4)(H_2O)_4]Br$
(c) $[Cr(EDTA)(H_2O)]^-$
(d) $[Zn(en)_2](ClO_4)_2$

24.20 Indique el número de coordinación probable del metal en cada uno de los siguientes complejos:
(a) $[Rh(bipi)_3](NO_3)_3$
(b) $Na_3[Co(C_2O_4)_2Cl_2]$
(c) $[Cr(o\text{-fen})_3](CH_3COO)_3$
(d) $Na_2[Co(EDTA)Br]$

24.21 **(a)** ¿Qué significa el término *efecto quelato*? **(b)** En general, ¿cuál factor termodinámico es responsable del efecto quelato? **(c)** ¿Por qué los ligandos polidentados con frecuencia se llaman *agentes secuestrantes*?

24.22 La *piridina* (C_5H_5N) se abrevia pi, es la molécula siguiente:

(a) Por qué se hace referencia a la piridina como un ligando monodentado?

(b) Considere la siguiente reacción en equilibrio:

$$[Ru(pi)_4(bipi)]^{2+} + 2\ pi \rightleftharpoons [Ru(pi)_6]^{2+} + bipi$$

¿Qué podría predecir respecto a la magnitud de la constante de equilibrio para este equilibrio? Explique el fundamento para su respuesta.

24.23 Escriba la fórmula para cada uno de los siguientes compuestos, asegúrese de utilizar corchetes para indicar la esfera de coordinación:

(a) nitrato de hexaaminocromo(III)
(b) sulfato de tetraaminocarbonatocobalto(III)
(c) bromuro de diclorobis(etilendiamina)platino(IV)
(d) diacuotetrabromovanadato(III) de potasio
(e) tetrayodomercurato(II) de bis(etilendiamina)zinc(II)

24.24 Escriba la fórmula para cada uno de los siguientes compuestos, asegúrese de utilizar corchetes para indicar la esfera de coordinación:

(a) perclorato de tetraacuodibromomanganeso(III)
(b) cloruro de bis(bipiridilo)cadmio(II)
(c) tetrabromo(*orto*-fenantrolina)cobaltato(III) de potasio
(d) diaminotetracianocromato(III) de cesio
(e) tris(oxalato)cobaltato(III) de tris(etilendiamin)rodio(III)

24.25 Escriba los nombres de los siguientes compuestos, utilice las reglas de nomenclatura estándar para los complejos de coordinación:

(a) $[Rh(NH_3)_4Cl_2]Cl$
(b) $K_2[TiCl_6]$
(c) $MoOCl_4$
(d) $[Pt(H_2O)_4(C_2O_4)]Br_2$

24.26 Escriba los nombres de los siguientes compuestos de coordinación:

(a) $[Cd(en)Cl_2]$
(b) $K_4[Mn(CN)_6]$
(c) $[Cr(NH_3)_5CO_3]Cl$
(d) $[Ir(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_3$

Isomería

24.27 Mediante la escritura de fórmulas o el dibujo de estructuras relacionadas con cualquiera de estos tres complejos,

$[Co(NH_3)_4Br_2]Cl$
$[Pd(NH_3)_2(ONO)_2]$
cis-$[V(en)_2Cl_2]^+$

ilustre **(a)** la isomería geométrica, **(b)** la isomería de enlace, **(c)** la isomería óptica, **(d)** la isomería de esfera de coordinación.

24.28 **(a)** Dibuje los dos isómeros de enlace de $[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$. **(b)** Dibuje dos isómeros geométricos de $[Co(NH_3)_3Cl_3]^{2+}$. **(c)** Es posible preparar dos compuestos con la fórmula $Co(NH_3)_5ClBr$. Utilice fórmulas estructurales para mostrar de qué manera difieren. ¿Qué tipo de isomería ilustra?

24.29 Se prepara un complejo tetra-coordinado MA_2B_2 y se descubre que tiene dos isómeros diferentes. ¿Es posible determinar a partir de esta información si el complejo es cuadrado plano o tetraédrico? Si es así, ¿cuál es?

24.30 Considere un complejo octaédrico MA_3B_3. ¿Cuántos isómeros geométricos se esperan para este compuesto?, ¿alguno de los isómeros será ópticamente activo? Si es así, ¿cuál es?

24.31 Esquematice todos los estereoisómeros posibles de **(a)** $[Cd(H_2O)_2Cl_2]$ tetraédrico, **(b)** $[IrCl_2(PH_3)_2]^-$ cuadrado plano, **(c)** $[Fe(o\text{-}fen)_2Cl_2]^+$ octaédrico.

24.32 Esquematice todos los estereoisómeros posibles de **(a)** $[Rh(bipi)\text{-}(o\text{-}fen)_2]^{3+}$, **(b)** $[Co(NH_3)_3(bipi)Br]^{2+}$, **(c)** $[Pd(en)(CN)_2]$ cuadrado-plano.

Color; magnetismo; teoría del campo cristalino

24.33 **(a)** Con una aproximación de 100 nm, ¿cuáles son las longitudes de onda más grandes y más pequeñas de la luz visible? **(b)** ¿Qué significa el término *color complementario*? **(c)** ¿Cuál es la importancia de los colores complementarios para comprender los colores de los complejos metálicos? **(d)** Si un complejo absorbe luz a 610 nm, ¿cuál es la energía de esta absorción en kJ/mol?

24.34 **(a)** Un complejo absorbe luz con longitud de onda de 530 nm. ¿Se espera que tenga color? **(b)** Una disolución de un compuesto es de color verde. ¿Significa necesariamente que la disolución absorbe todos los colores de la luz visible además del verde? Explique su respuesta. **(c)** ¿Qué información está por lo general presente en un *espectro de absorción de luz visible* de un compuesto? **(d)** ¿Qué energía se asocia con la absorción a 530 nm en kJ/mol?

24.35 En la teoría de campo cristalino, los ligandos se modelan como si tuvieran cargas negativas puntuales. ¿Cuál es la base de esta suposición, y cómo se relaciona con la naturaleza de los enlaces metal-ligandos?

24.36 Explique por qué los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} tienen menor energía que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ en presencia de un arreglo octaédrico de ligandos en torno al ion metálico central.

24.37 **(a)** Dibuje un diagrama que muestre la definición de la *energía de desdoblamiento del campo cristalino* (Δ) para un campo cristalino octaédrico. **(b)** ¿Cuál es la relación entre la magnitud de Δ y la energía de la transición *d-d* para un complejo d^1? **(c)** Calcule Δ en kJ/mol si un complejo d^1 tiene una absorción máxima a 590 nm.

24.38 Como aparece en la figura 24.26, la transición *d-d* de $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ produce una absorción máxima a una longitud de onda de cerca de 500 nm. **(a)** ¿Cuál es la magnitud de Δ para $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ en kJ/mol? **(b)** ¿Cuál es la *serie espectroquímica*?, ¿de qué manera la magnitud de Δ cambia si los ligandos H_2O en $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se reemplazan con ligandos NH_3?

24.39 Explique por qué muchos compuestos ciano de iones divalentes de metales de transición son amarillos, mientras que muchos complejos acuo de estos iones son azules o verdes.

24.40 El ion $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ tiene una absorción máxima a aproximadamente 725 nm, mientras que el ion $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ absorbe aproximadamente a 570 nm. Prediga el color de cada ion. **(b)** La absorción máxima del ion $[Ni(en)_3]^{2+}$ ocurre aproximadamente a 545 nm, y la del ion $[Ni(bipi)_3]^{2+}$ ocurre alrededor de 520 nm. A partir de estos datos, indique las fuerzas relativas de los campos de ligandos creados por los cuatro ligandos involucrados.

24.41 Escriba el número de electrones *d* asociados con el ion metálico central en cada uno de los siguientes complejos: **(a)** $K_3[TiCl_6]$, **(b)** $Na_3[Co(NO_2)_6]$, **(c)** $[Ru(en)_3]Br_3$, **(d)** $[Mo(EDTA)]ClO_4$, **(e)** $K_3[ReCl_6]$.

24.42 Escriba el número de electrones *d* asociados con el ion metálico central en cada uno de los siguientes complejos: **(a)** $K_3[Fe(CN)_6]$, **(b)** $[Mn(H_2O)_6](NO_3)_2$, **(c)** $Na[Ag(CN)_2]$, **(d)** $[Cr(NH_3)_4Br_2]ClO_4$, **(e)** $[Sr(EDTA)]^{2-}$.

24.43 Para cada uno de los siguientes metales, escriba la configuración electrónica del átomo y su ion 2+: **(a)** Mn, **(b)** Ru, **(c)** Rh. Dibuje el diagrama de niveles de energía del campo cristalino para los orbitales *d* de un complejo octaédrico y muestre la ubicación de los electrones *d* para cada ion 2+, asumiendo un complejo de campo fuerte. ¿Cuántos electrones no apareados hay en cada caso?

24.44 Para cada uno de los siguientes metales, escriba la configuración electrónica del átomo y su ion 3+: **(a)** Ru, **(b)** Mo, **(c)** Co. Dibuje el diagrama de niveles de energía del campo cristalino para los orbitales *d* de un complejo octaédrico y muestre la ubicación de los electrones *d* para cada ion 3+, asumiendo un complejo de campo débil. ¿Cuántos electrones no apareados existen en cada caso?

24.45 Dibuje los diagramas de niveles de energía del campo cristalino y muestre la ubicación de los electrones *d* para cada uno de los siguientes: **(a)** $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (cuatro electrones no apareados), **(b)** $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (espín alto), **(c)** $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ (espín bajo), **(d)** $[IrCl_6]^{2-}$ (espín bajo), **(e)** $[Cr(en)_3]^{3+}$, **(f)** $[NiF_6]^{4-}$.

24.46 Dibuje los diagramas de niveles de energía del campo cristalino y muestre la ubicación de los electrones para los siguientes complejos: **(a)** $[VCl_6]^{3-}$, **(b)** $[FeF_6]^{3-}$ (un complejo de espín alto), **(c)** $[Ru(bipi)_3]^{3+}$ (un complejo de espín bajo), **(d)** $[NiCl_4]^{2-}$ (tetraédrico), **(e)** $[PtBr_6]^{2-}$, **(f)** $[Ti(en)_3]^{2+}$.

24.47 El complejo $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ contiene cinco electrones no apareados. Esquematice el diagrama de niveles de energía para los orbitales *d*, e indique la ubicación de los electrones para este ion complejo. ¿El ion es un complejo de espín alto o espín bajo?

24.48 El ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ tiene un electrón no apareado, mientras que el $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ tiene cinco electrones no apareados. A partir de estos resultados, ¿qué puede concluir respecto a si cada compuesto tiene un espín alto o un espín bajo?, ¿qué puede decir acerca de la ubicación del NCS^- en la serie espectroquímica?

EJERCICIOS ADICIONALES

24.49 De acuerdo con los valores de la conductancia molar para la serie de los complejos de platino(IV), que aparecen a continuación, escriba la fórmula para cada complejo con el fin de mostrar cuáles ligandos se encuentran en la esfera de coordinación del metal. Como ejemplo, las conductancias molares de NaCl y $BaCl_2$ 0.050 M son de 107 ohm^{-1} y 197 ohm^{-1}, respectivamente.

Complejo	Conductancia molar (ohm^{-1})* de disolución 0.050 *M*
$Pt(NH_3)_6Cl_4$	523
$Pt(NH_3)_4Cl_4$	228
$Pt(NH_3)_3Cl_4$	97
$Pt(NH_3)_2Cl_4$	0
$KPt(NH_3)Cl_5$	108

*El ohm es la unidad de resistencia; la conductancia es la inversa de la resistencia.

24.50 **(a)** Un compuesto con la fórmula $RuCl_3 \cdot 5\,H_2O$ se disuelve en agua y forma una disolución que es aproximadamente del mismo color que el sólido. Inmediatamente después de formada la disolución, la adición de $AgNO_3(ac)$ en exceso forma 2 mol de AgCl sólido por mol de complejo. Escriba la fórmula para el compuesto y muestre cuáles ligandos tienen más probabilidad de estar presentes en la esfera de coordinación. **(b)** Después de que una disolución de $RuCl_3 \cdot 5\,H_2O$ estuvo en reposo por cerca de un año, la adición de $AgNO_3(ac)$ precipita 3 mol de AgCl por mol de complejo. ¿Qué ha ocurrido en el tiempo transcurrido?

24.51 Dibuje la estructura del complejo en cada uno de los siguientes compuestos:
(a) *cis*-$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$
(b) $Na_2[Ru(H_2O)Cl_5]$
(c) *trans*-$NH_4[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$
(d) *cis*-$[Ru(en)_2Cl_2]$

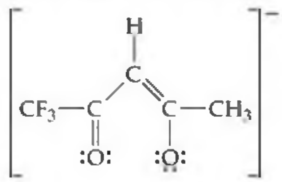
24.52 **(a)** Escriba el nombre completo de cada uno de los compuestos del ejercicio 24.51. **(b)** ¿Será ópticamente activo alguno de los complejos? Explique su respuesta.

24.53 La molécula *dimetilfosfinoetano* $[(CH_3)_2PCH_2\text{-}CH_2P(CH_3)_2$ que se abrevia como dmpe] se utiliza como ligando para algunos complejos que funcionan como catalizadores. Un complejo que contiene este ligando es $Mo(CO)_4(dmpe)$. **(a)** Dibuje la estructura de Lewis para el dmpe y compárelo con la etilendiamina como un ligando coordinado. **(b)** ¿Cuál es el estado de oxidación del Mo en $Na_2[Mo(CN)_2(CO)_2(dmpe)]^{2}$? **(c)** Esquematice la estructura del ion $[Mo(CN)_2(CO)_2(dmpe)]^{2-}$, incluyendo todos los isómeros posibles.

24.54 Aunque la configuración cis se conoce como $[Pt(en)Cl_2]$, no se conoce forma trans alguna. **(a)** Explique por qué el compuesto trans no es posible. **(b)** Sugiera el tipo de ligando necesario para formar una coordinación trans-bidentada hacia un átomo metálico.

[24.55] El ion acetilacetona forma complejos muy estables con muchos iones metálicos. Actúa como un ligando bidentado y se coordina con el metal en dos posiciones adyacentes. Suponga que uno de los grupos CH_3 del ligando se reemplaza por un grupo CF_3, como aparece a continuación,

Trifluorometil acetilacetonato (tfac)



Esquematice todos los isómeros posibles para el complejo con los tres ligandos tfac en el cobalto(III) (puede utilizar el símbolo ●⌒○ para representar el ligando).

24.56 Escriba afirmaciones breves acerca de la relevancia de los siguientes complejos en los sistemas vivos. **(a)** la hemoglobina, **(b)** clorofilas, **(c)** sideróforos.

24.57 Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para representar las siguientes observaciones (en algunos casos el complejo involucrado se ha discutido previamente en el libro). **(a)** El cloruro de plata sólido se disuelve en un exceso de amoniaco acuoso. **(b)** El complejo verde $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$, en tratamiento con agua por un largo periodo, lo convierte en un complejo café-naranja. La reacción de $AgNO_3$ con una disolución del producto precipita 3 mol de AgCl por mol de Cr presente (escriba dos ecuaciones químicas). **(c)** Cuando una disolución de NaOH se adiciona a una disolución de $Zn(NO_3)_2$, se forma un precipitado. La adición de una disolución de NaOH en exceso provoca la disolución del precipitado (escriba dos ecuaciones químicas). **(d)** Una disolución rosa de $Co(NO_3)_2$ se torna azul intenso con la adición de ácido clorhídrico concentrado.

24.58 Algunos complejos metálicos tienen un número de coordinación igual a 5. Dicho complejo es el $Fe(CO)_5$, el cual adopta una geometría *bipiramidal trigonal* (vea la figura 9.8). **(a)** Escriba el nombre para el $Fe(CO)_5$, con el uso de las reglas de nomenclatura de los compuestos coordinados. **(b)** ¿Cuál es el estado de oxidación de Fe en este compuesto? **(c)** Suponga que uno de los ligandos CO se reemplaza con un ligando CN^- y forma $[Fe(CO)_4(CN)]^-$. ¿Cuántos isómeros geométricos predeciría que tenga este complejo?

24.59 ¿Cuál de los siguientes objetos es quiral? **(a)** el zapato izquierdo, **(b)** una rebanada de pan, **(c)** un clavo de madera, **(d)** un modelo molecular de $Zn(en)Cl_2$, **(e)** un típico club de golf.

24.60 Ambos complejos $[V(H_2O)_6]^{3+}$ y $[VF_6]^{3-}$ son conocidos. **(a)** Dibuje el diagrama de niveles de energía del orbital *d* para los complejos octaédricos de V(III). **(b)** ¿A qué se deben los colores de estos compuestos? **(c)** ¿Cuál de estos dos complejos es de esperar que absorba luz de mayor energía? Explique su respuesta.

[24.61] Una de las especies más famosas en la química de coordinación es el complejo Creutz-Taube,

Se llama así en honor a los dos científicos que lo descubrieron y que estudiaron en un principio sus propiedades. El ligando central es la pirazina, un anillo plano de seis miembros con nitrógeno en lados opuestos. **(a)** ¿De qué manera puede explicar el hecho de que el complejo, el cual sólo tiene ligandos neutros, tiene un número de carga general impar? **(b)** El metal tiene una configuración de espín bajo en ambos casos. Si se asume una coordinación octaédrica, dibuje el diagrama de niveles de energía del orbital *d* para cada metal. **(c)** En muchos experimentos los dos iones metálicos aparentan estar en estados exactamente equivalentes. ¿Podría pensar en una razón por la que al parecer sucede lo anterior y reconocer que los electrones se mueven muy rápido comparados con el núcleo?

24.62 Las disoluciones de $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (ambos octaédricos) y $[CoCl_4]^{2-}$ (tetraédrico) tienen color. Uno es rosa, uno es azul y el otro es amarillo. De acuerdo con la serie espectroquímica y recordando que el desdoblamiento de energía en complejos tetraédricos es por lo general mucho menor que en los octaédricos, asigne un color a cada complejo.

24.63 La oxihemoglobina con un enlace de O_2 al hierro, es un complejo de Fe(II) de espín bajo; la desoxihemoglobina, sin la molécula de O_2, es un complejo de espín alto. **(a)** Si se asume que el ambiente de coordinación respecto al metal es octaédrico, ¿cuántos electrones no apareados están centrados en el ion metálico en cada caso? **(b)** ¿Cuál ligando está coordinado al hierro en lugar de O_2 en la desoxihemoglobina? **(c)** Explique de manera general por qué las dos formas de la hemoglobina tienen diferentes colores (la hemoglobina es roja, mientras que la desoxihemoglobina tiene un color azulado). **(d)** Una exposición de 15 minutos al aire que contiene 400 ppm de CO originan cerca del 10% de la hemoglobina en la sangre para convertirse en monóxido de carbono complejo, llamado carboxihemoglobina. ¿Qué sugiere esto respecto a las constantes de equilibrio para el enlace de monóxido de carbono y O_2 a la hemoglobina?

[24.64] Considere los aniones tetraédricos VO_4^{3-} (ion ortovanadato), CrO_4^{2-} (ion cromato) y MnO_4^- (ion permanganato). **(a)** Estos aniones son *isoelectrónicos*. ¿Qué significa este enunciado? **(b)** ¿Podría esperar que estos aniones presenten transiciones *d-d*? Explique su respuesta. **(c)** Como mencionamos en "Un panorama detallado" acerca del color de transferencia de carga, el color violeta de MnO_4^- se debe a la transición de *transferencia de carga ligando a metal* (TCLM). ¿Qué significa este término? **(d)** La transición TCLM en el MnO_4^- ocurre a una longitud de onda de 565 nm. El ion CrO_4^{2-} es amarillo. ¿Es la longitud de onda de la transición TCLM para el cromo más grande o más pequeña que aquella para el MnO_4^-? Explique su respuesta. **(e)** El ion VO_4^{3-} es incoloro. ¿Es consistente esta observación con las longitudes de onda de las transiciones TCLM en MnO_4^- y CrO_4^{2-}?

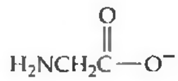
[24.65] El color rojo del rubí se debe a la presencia de iones Cr(III) en sitios octaédricos de la red empaquetada compacta del óxido de Al_2O_3. Dibuje el diagrama de desdoblamiento del campo cristalino para el Cr(III) en este ambiente. Suponga que el cristal rubí está sujeto a alta presión. ¿Qué puede predecir para la variación en la longitud de onda de la absorción del rubí como una función de la presión? Explique su respuesta.

24.66 En 2001, químicos en SUNY-Stony Brook tuvieron éxito al sintetizar el complejo *trans*-$[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-}$, el cual podría ser un modelo de los complejos que pudiera haber tenido una función importante en el origen de la vida. **(a)** Esquematice la estructura del complejo. **(b)** El complejo se obtuvo como una sal de sodio. Escriba el nombre completo de esta sal. **(c)** ¿Cuál es el estado de oxidación del Fe en este complejo?, ¿cuántos electrones *d* están asociados con el Fe en este complejo? **(d)** ¿Espera que este complejo sea de espín alto o de espín bajo? Explique su respuesta.

[24.67] Cuando Alfred Werner desarrollaba el campo de la química de coordinación, algunos argumentaban que la actividad óptica que observó en los complejos quirales que había preparado se debía a la presencia de átomos de carbono en la molécula. Para desmentir este argumento, Werner sintetizó un complejo quiral de cobalto que no tenía átomos de carbono dentro de él y fue capaz de resolverlo en sus enantiómeros. Diseñe un complejo de cobalto(III) que sea quiral si es posible sintetizarlo y que no contenga átomos de carbono (podría no ser posible sintetizar el complejo que diseñó, pero no se preocupe por eso por ahora).

[24.68] Hablando en general, para un metal y un ligando dados, la estabilidad de un compuesto de coordinación es mayor para el metal en el estado de oxidación +3 que en +2. Además, para un ligando dado los complejos de los iones metálicos bivalentes de la primera serie de transición tienden a aumentar su estabilidad en el orden Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II). Explique de qué manera estas dos observaciones son consistentes entre sí y además con una imagen de campo cristalino de compuestos de coordinación.

24.69 Existen muchos iones metálicos traza en el flujo sanguíneo como complejos con aminoácidos o péptidos pequeños. El anión del aminoácido glicina, cuyo símbolo es gli, es capaz de actuar como un ligando bidentado, coordinándose con el metal a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno.



¿Cuántos isómeros son posibles para **(a)** $[Zn(gli)_2]$ (tetraédrico), **(b)** $[Pt(gli)_2]$ (cuadrado plano), **(c)** $[Co(gli)_3]$ (octaédrico)? Esquematice todos los isómeros posibles. Utilice N⌒O para representar el ligando.

[24.70] Suponga que un ion de un metal de transición estaba en una red en la que estaba en contacto con dos aniones cercanos, localizados en lados opuestos del metal. Esquematice el desdoblamiento de los orbitales *d* del metal que resultan de dicho campo cristalino. Si asume un campo fuerte, ¿cuántos electrones no apareados esperaría para un ion metálico con seis electrones *d*? (*Sugerencia*: considere como eje lineal el eje *z*).

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

24.71 Los elementos metálicos son componentes esenciales de muchas enzimas importantes que funcionan dentro de nuestro cuerpo. La *anhidrasa carbónica*, la cual contiene Zn^{2+}, es responsable de interconvertir rápido el CO_2 disuelto y el ion bicarbonato, HCO_3^-. El zinc en la anhidrasa carbónica está coordinado con tres grupos que contienen nitrógeno y una molécula de agua. La acción de la enzima depende del hecho de que la molécula coordinada de agua es más ácida que las moléculas de disolvente. Explique este hecho en términos de la teoría ácido-base de Lewis (Sección 16.11).

24.72 Dos compuestos diferentes tienen la formulación $CoBr(SO_4) \cdot 5\,NH_3$. El compuesto A es violeta oscuro, y el compuesto B es rojo-violeta. Cuando el compuesto A se trata con $AgNO(ac)$, no ocurre reacción alguna, mientras que el compuesto B reacciona con $AgNO_3(ac)$ para formar un precipitado blanco. Cuando el compuesto A se trata con $BaCl_2(ac)$, se forma un precipitado blanco, mientras que el compuesto B no reacciona con $BaCl_2(ac)$. **(a)** ¿Se encuentra el Co en el mismo estado de oxidación en estos complejos? **(b)** Explique la reactividad de los compuestos A y B con $AgNO_3(ac)$ y $BaCl_2(ac)$. **(c)** ¿Los compuestos A y B son isómeros uno de otro? Si es así, ¿qué categoría de la figura 24.17 describe mejor la isomería observada para estos complejos? **(d)** ¿Espera que los compuestos A y B sean electrolitos fuertes, débiles o no electrolitos?

24.73 Un complejo de manganeso formado a partir de una disolución que contiene bromuro de potasio y ion oxalato se purifica y se analiza. Éste contiene 10.0% de Mn, 28.6% de potasio, 8.8% de carbono y 29.2% de bromo en masa. El resto del compuesto es oxígeno. Una disolución acuosa del complejo tiene aproximadamente la misma conductividad eléctrica que la disolución equimolar de $K_4[Fe(CN)_6]$. Escriba la fórmula del compuesto, utilice corchetes para señalar al manganeso y su esfera de coordinación.

[24.74] Los valores de $E°$ para dos complejos de hierro en una disolución ácida son los siguientes:

$$[Fe(o\text{-}fen)_3]^{3+}(ac) + e^- \rightleftharpoons [Fe(o\text{-}fen)_3]^{2+}(ac) \qquad E° = 1.12\ V$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-}(ac) + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}(ac) \qquad E° = 0.36\ V$$

(a) ¿Qué indican los valores de $E°$ respecto a las estabilidades relativas de los complejos Fe(II) y Fe(III) en cada caso? **(b)** Explique el valor más positivo de $E°$ para el complejo (*o-fen*). Ambos complejos de Fe(II) tienen espín bajo. (*Sugerencia*: considere las cargas de los ligandos en los dos casos).

24.75 En un análisis elemental se encontró que un complejo de paladio formado por una disolución que contiene ion bromuro y piridina, C_5H_5N (un buen donador de par de electrones) contiene 37.6% de bromo, 28.3% de carbono, 6.60% de nitrógeno y 2.37% de hidrógeno en masa. El compuesto es ligeramente soluble en diversos disolventes orgánicos; sus disoluciones en agua o en alcohol no conducen la electricidad. Se descubre de manera experimental que tiene un momento dipolar igual a cero. Escriba la fórmula química e indique su estructura probable.

24.76 **(a)** En estudios recientes se observó que cuando el complejo $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ se coloca en agua, la conductividad eléctrica de una disolución 0.05 *M* cambia de un valor inicial de 191 ohm^{-1} a un valor final de 374 ohm^{-1} en un periodo de una hora o más. Sugiera una explicación para los resultados observados. (Vea el ejercicio 24.49 para consultar datos comparativos). **(b)** Escriba una ecuación química balanceada para describir la reacción. **(c)** Una disolución de 500 mL está compuesta por 3.87 g del complejo. Tan pronto como se forma la disolución, y antes de que ocurra cualquier cambio en la conductividad, se titula una porción de 25.00 mL de la disolución con $AgNO_3$ 0.0100 *M*. ¿Qué volumen de disolución de $AgNO_3$ espera que se necesite para precipitar el $Br^-(ac)$ libre? **(d)** De acuerdo con la respuesta que dio en el inciso (b), ¿qué volumen de disolución de $AgNO_3$ será necesario para titular una muestra de 25.00 mL recién preparada de $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$ después de que ocurren todos los cambios de conductividad?

24.77 Se determinó la concentración total de Ca^{2+} y Mg^{2+} en una muestra de agua dura mediante la titulación de una muestra de 0.100 L de agua con una disolución de $EDTA^{4-}$. El $EDTA^{4-}$ quelata a los dos cationes:

$$Mg^{2+} + [EDTA]^{4-} \longrightarrow [Mg(EDTA)]^{2-}$$

$$Ca^{2+} + [EDTA]^{4-} \longrightarrow [Ca(EDTA)]^{2-}$$

Se requiere una disolución de 31.5 mL de $[EDTA]^{4-}$ 0.0104 *M* para alcanzar el punto final de la titulación. Luego se trató una segunda muestra de 0.100 L con el ion sulfato para precipitar Ca^{2+} como sulfato de calcio. Después se tituló el Mg^{2+} con 18.7 mL de $[EDTA]^{4-}$ 0.0104 *M*. Calcule las concentraciones de Mg^{2+} y Ca^{2+} en el agua dura en mg/L.

24.78 El monóxido de carbono es tóxico debido a que se une de manera más fuerte con el hierro en la hemoglobina (Hb) que con el O_2, como se indica en estos cambios aproximados de energía libre estándar en la sangre:

$$Hb + O_2 \longrightarrow HbO_2 \qquad \Delta G° = -70 \text{ kJ}$$

$$Hb + CO \longrightarrow HbCO \qquad \Delta G° = -80 \text{ kJ}$$

Mediante estos datos, estime la constante de equilibrio a 298 K para el equilibrio

$$HbO_2 + CO \rightleftharpoons HbCO + O_2$$

[24.79] La molécula de *metilamina* (CH_3NH_2) puede actuar como un ligando monodentado. Las siguientes son reacciones de equilibrio y los datos termodinámicos a 298 K para las reacciones de metilamina y en con $Cd^{2+}(ac)$:

$$Cd^{2+}(ac) + 4\,CH_3NH_2(ac) \rightleftharpoons [Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(ac)$$

$$\Delta H° = -57.3 \text{ kJ}; \quad \Delta S° = -67.3 \text{ J/K}; \quad \Delta G° = -37.2 \text{ kJ}$$

$$Cd^{2+}(ac) + 2\,en(ac) \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}(ac)$$

$$\Delta H° = -56.5 \text{ kJ}; \quad \Delta S° = +14.1 \text{ J/K}; \quad \Delta G° = -60.7 \text{ kJ}$$

(a) Calcule $\Delta G°$ y la constante de equilibrio K para la siguiente reacción de *intercambio de ligandos*:

$$[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(ac) + 2\,en(ac) \rightleftharpoons [Cd(en)_2]^{2+}(ac) + 4\,CH_3NH_2(ac)$$

(b) De acuerdo con el valor de K en el inciso (a), ¿qué podría concluir respecto a esta reacción? ¿Qué concepto se demuestra? **(c)** Determine las magnitudes de las contribuciones ($\Delta H°$) entálpica y ($-T\Delta S°$) entrópica para $\Delta G°$ para la reacción de intercambio de ligandos. Explique las magnitudes relativas. **(d)** De acuerdo con la información de este ejercicio y en el recuadro "Un panorama detallado" respecto al efecto quelato, prediga el signo de $\Delta H°$ para la siguiente reacción hipotética:

$$[Cd(CH_3NH_2)_4]^{2+}(ac) + 4\,NH_3(ac) \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+}(ac) + 4\,CH_3NH_2(ac)$$

24.80 El valor de Δ para el complejo $[CrF_6]^{3-}$ es 182 kJ/mol. Calcule la longitud de onda esperada de la absorción que corresponde a la promoción de un electrón de un conjunto de orbitales *d* de menor energía hacia uno de mayor energía en este complejo. ¿El complejo podría absorber en el intervalo visible? (Es posible que necesite revisar el Ejercicio resuelto 6.3; recuerde dividir entre el número de Avogadro).

[24.81] Un electrodo de Cu se sumerge en una disolución de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 1.00 M y NH_3 1.00 M. Cuando el cátodo es un electrodo de hidrógeno estándar, la fem de la celda es de +0.08 V, ¿cuál es la constante de formación del $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$?

[24.82] El complejo $[Ru(EDTA)(H_2O)]^-$ experimenta reacciones de sustitución con diversos ligandos, en las que se reemplaza la molécula de agua por el ligando.

$$[Ru(EDTA)(H_2O)]^- + L \longrightarrow [Ru(EDTA)L]^- + H_2O$$

A continuación aparecen las constantes de velocidad para varios ligandos:

Ligando, L	k ($M^{-1}s^{-1}$)
Piridina	6.3×10^3
SCN^-	2.7×10^2
CH_3CN	3.0×10

(a) Un posible mecanismo para esta reacción de sustitución es que la molécula de agua se disocie del complejo en la etapa determinante de velocidad y entonces el ligando L llene el espacio en una segunda etapa rápida. Otro segundo mecanismo posible es que L se aproxime al complejo y comience a formar un nuevo enlace con el metal, y desplace la molécula de agua, todo en una sola etapa concertada. ¿Cuál de estos dos mecanismos es más consistente con los datos? Explique su respuesta. **(b)** ¿Qué sugieren los resultados con respecto a las basicidades relativas de los tres ligandos hacia el Ru(III)? **(c)** Asumiendo que los complejos son de espín bajo, ¿cuántos electrones no apareados existen en cada uno?

CAPÍTULO 25

LA QUÍMICA DE LA VIDA: QUÍMICA ORGÁNICA Y BIOLÓGICA

UNA ADVERTENCIA EN LOS ENVASES DE REFRESCOS DE DIETA alerta a quienes padecen de fenilcetonuria sobre la presencia de fenilalanina en la bebida.

A CONTINUACIÓN...

25.1 Algunas características generales de las moléculas orgánicas
Comenzaremos con un breve repaso de las estructuras y reactividades de los compuestos orgánicos.

25.2 Introducción a los hidrocarburos
Consideraremos los *hidrocarburos*, compuestos que sólo contienen C y H.

25.3 Alcanos, alquenos y alquinos
Estudiaremos después tres tipos de hidrocarburos: aquellos en los que todos los enlaces son sencillos se conocen como *alcanos*; los que tienen uno o más enlaces C═C se llaman *alquenos*; y aquellos que tienen uno o más enlaces C≡C se conocen como *alquinos*. Los hidrocarburos *aromáticos* tienen al menos un anillo plano con electrones π deslocalizados. Una razón por la que hay una enorme cantidad de compuestos orgánicos es la existencia de *isómeros*, compuestos con composiciones idénticas cuyas moléculas tienen estructuras diferentes.

25.4 Grupos orgánicos funcionales
Veremos que un principio de organización central de la química orgánica es el *grupo funcional*, un grupo de átomos en el que ocurre la mayoría de las reacciones químicas del compuesto. Describiremos a los grupos orgánicos funcionales comunes que incluyen átomos de oxígeno y nitrógeno.

25.5 Quiralidad en química orgánica
Aprenderemos que los compuestos con imágenes especulares que no se superponen son *quirales*. La quiralidad desempeña funciones muy importantes en la química orgánica y biológica.

25.6 Introducción a la bioquímica
Aquí presentaremos la química de los organismos vivos, conocida como *bioquímica*, *química biológica* o *biología química*. Algunos tipos importantes de compuestos que están presentes en los sistemas vivos son las *proteínas*, *carbohidratos*, *lípidos* y *ácidos nucleicos*.

25.7 Proteínas
Aprenderemos que las proteínas son polímeros de *aminoácidos* unidos mediante enlaces *amida* (también conocidos como enlaces *peptídicos*). Las proteínas se utilizan en el soporte estructural (músculos, cartílagos), en el transporte molecular (hemoglobina, la cual transporta el oxígeno en la sangre) y en las enzimas (proteínas que catalizan muchas reacciones metabólicas).

25.8 Carbohidratos
Observamos que los carbohidratos son azúcares y polímeros de azúcares que los organismos utilizan principalmente como combustible (glucosa) o en el caso de las plantas como soporte estructural (celulosa).

25.9 Lípidos
Veremos que los lípidos son un tipo amplio de moléculas que los organismos utilizan sobre todo para almacenar energía (grasas, aceites).

25.10 Ácidos nucleicos
Por último aprenderemos que los ácidos nucleicos son polímeros de nucleótidos que contienen la información genética de un organismo. El *ácido desoxirribonucleico* (ADN) y el *ácido ribonucleico* (ARN) son polímeros compuestos por *nucleótidos*.

MUCHOS ENVASES DE REFRESCOS DIETÉTICOS PORTAN LA ADVERTENCIA "FENILCETONÚRICOS: CONTIENE FENILALANINA". La fenilalanina es uno de los aminoácidos esenciales, lo que significa que debemos incluirla en nuestra dieta para sobrevivir. Sin embargo, aproximadamente en uno de 10,000 a 20,000 nacimientos de personas caucásicas o asiáticas, una enzima que convierte la fenilalanina en otro aminoácido, la tirosina, es casi o totalmente deficiente debido a un defecto genético. El resultado es que la fenilalanina se acumula en la sangre y en los tejidos del cuerpo. La enfermedad que se produce se conoce como fenilcetonuria (PKU, por sus siglas en inglés), la cual ocasiona retraso mental y convulsiones. En la actualidad se les hace una prueba de rutina a los recién nacidos para detectar la PKU, aproximadamente a los tres días de nacidos. La enfermedad puede controlarse por medio de una dieta que proporcione tan sólo la cantidad suficiente de fenilalanina para una nutrición adecuada, sin exceder el límite. Por lo tanto, el gobierno de Estados Unidos exige advertencias en los envases de las bebidas dietéticas.

Aunque los sistemas biológicos son extremadamente complejos, están sin embargo formados por moléculas de tamaño muy moderado, que se juntan en la naturaleza para formar una gran cantidad de estructuras complejas en interacción. El ejemplo de la fenilalanina y la PKU ilustra el punto de que para comprender la biología, debemos comprender el comportamiento químico de las moléculas de baja masa molar. Este capítulo trata sobre las moléculas compuestas principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno que son la base tanto de la química orgánica como de la biológica.

El carbono elemental forma un gran número de compuestos. Se conocen más de 16 millones de compuestos que contienen carbono. Los químicos sintetizan cada año miles de nuevos compuestos de los cuales el 90% contiene carbono. El estudio de los compuestos de carbono constituye una rama separada de la química conocida como **química orgánica**. Este término surgió por la creencia que se tenía en el siglo XVIII de que sólo los sistemas vivos podían formar compuestos orgánicos. El químico alemán Friedrich Wöhler desmintió esta idea en 1828, cuando sintetizó urea (H_2NCONH_2), una sustancia orgánica que se encuentra en la orina de los mamíferos, al calentar cianato de amonio (NH_4OCN), una sustancia inorgánica.

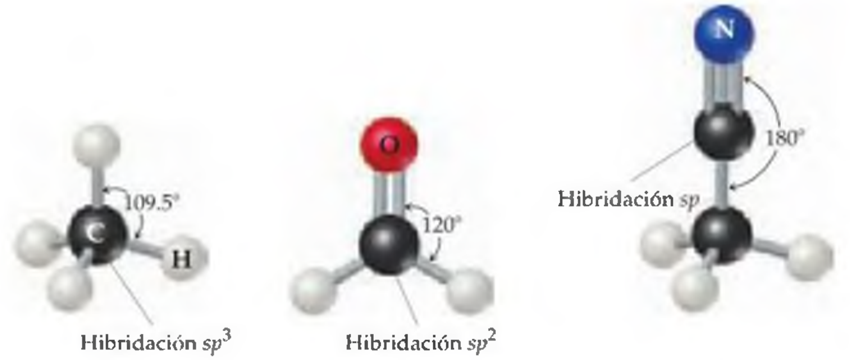
Al estudio de la química de las especies vivas se le conoce como *química biológica*, *biología química* o **bioquímica**. En este último capítulo presentamos un panorama general de algunos aspectos elementales de la química orgánica y la bioquímica. Muchos de ustedes estudiarán con más detalle estos temas en otros cursos dedicados por completo a éstos. A medida que lea el siguiente material, observará que en capítulos anteriores mencionamos muchos de los conceptos importantes para comprender los fundamentos de la química orgánica y la bioquímica.

25.1 ALGUNAS CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS

¿Qué tiene de especial el carbono que da origen a una enorme variedad de compuestos y que le permite desempeñar funciones cruciales en la biología y en la sociedad? Consideremos algunas características generales de las moléculas orgánicas y, conforme lo hagamos, repasemos algunos de los principios que aprendimos en capítulos anteriores.

Estructura de las moléculas orgánicas

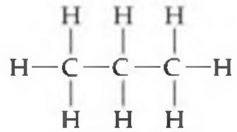
Las estructuras tridimensionales de las moléculas orgánicas y bioquímicas desempeñan una función esencial cuando se trata de determinar su comportamiento físico y químico. Debido a que el carbono tiene cuatro electrones de valencia ([He]$2s^22p^2$), forma cuatro enlaces en casi todos sus compuestos. Cuando los cuatro enlaces son sencillos, los pares de electrones se distribuyen en un arreglo tetraédrico. (Sección 9.2) En el modelo de hibridación, los orbitales $2s$ y $2p$ del carbono forman una hibridación sp^3. (Sección 9.5) Cuando hay un enlace doble, el arreglo es trigonal plano (hibridación sp^2). En el caso de un enlace triple, el arreglo es lineal (hibridación sp). La figura 25.1 ▼ muestra algunos ejemplos.



(a) Tetraédrica (b) Trigonal plana (c) Lineal

▶ **Figura 25.1 Geometrías del carbono.** Estos modelos moleculares muestran las tres geometrías comunes alrededor del carbono: (a) la tetraédrica en el metano (CH_4), en donde el carbono está enlazado a otros cuatro átomos; (b) la trigonal plana en el formaldehído (CH_2O), en donde el carbono está enlazado a otros tres átomos, y (c) la lineal en el acetonitrilo (CH_3CN), en donde el carbono superior está enlazado a dos átomos.

Los enlaces C—H se presentan en casi todas las moléculas orgánicas. Debido a que la capa de valencia del H puede contener sólo dos electrones, el hidrógeno forma sólo un enlace covalente. Como resultado, los átomos de hidrógeno siempre se localizan en la superficie de las moléculas orgánicas, como en el caso de la molécula de propano:



Los enlaces C—C forman la columna vertebral, o esqueleto, de la molécula, mientras que los átomos de H se encuentran en la superficie, o "piel", de la molécula.

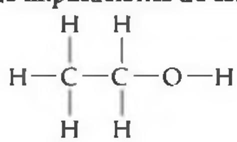
El arreglo de los enlaces en torno de los átomos individuales es importante para determinar la forma molecular general. A su vez, las formas generales de las moléculas orgánicas y bioquímicas son importantes para determinar cómo reaccionarán con otras moléculas y qué tan rápido. También determinan propiedades físicas importantes.

Estabilidad de las sustancias orgánicas

En la sección 8.8 aprendimos sobre las fuerzas promedio de varios enlaces químicos, incluyendo aquellos que son característicos de las moléculas orgánicas como C—H, C—C, C—N, C—O y C═O. El carbono forma enlaces fuertes con una variedad de elementos, en especial con H, O, N y los halógenos. El carbono también tiene una capacidad excepcional de enlazarse con él mismo para formar una variedad de moléculas con cadenas o anillos de átomos de carbono. Como vimos en el capítulo 8, los enlaces dobles en general son más fuertes que los enlaces sencillos, y los enlaces triples son más fuertes que los enlaces dobles. El aumento de la fuerza de enlace con el orden del enlace se ve acompañado por un acortamiento del enlace; por lo tanto, las longitudes del enlace carbono-carbono disminuyen en el orden C—C > C═C > C≡C.

A partir de las mediciones calorimétricas sabemos que la reacción de una sustancia orgánica sencilla como el metano (CH_4) con oxígeno es altamente exotérmica. ∞ (Secciones 5.6, 5.7 y 5.8) De hecho, la combustión del metano (gas natural) mantiene calientes a muchos hogares durante los meses de invierno. Aunque las reacciones de la mayoría de los compuestos orgánicos con oxígeno son exotérmicas, un gran número de ellas son estables de manera indefinida a temperatura ambiente en presencia del aire, debido a que la energía de activación necesaria para la combustión es grande.

La mayoría de las reacciones con barreras de activación bajas o moderadas comienzan cuando una región de alta densidad electrónica en una molécula encuentra una región de baja densidad electrónica en otra molécula. Las regiones de alta densidad electrónica pueden deberse a la presencia de un enlace múltiple o al átomo más electronegativo de un enlace polar. Debido a su fuerza y a la falta de polaridad, los enlaces sencillos C—C son muy poco reactivos. Los enlaces C—H también son muy poco reactivos por las mismas razones. El enlace C—H es casi no polar debido a que las electronegatividades del C (2.5) y del H (2.1) son muy parecidas. Para comprender mejor las implicaciones de estos hechos, considere al etanol:



Las diferencias en los valores de electronegatividad del C (2.5) y el O (3.5), y del O y el H (2.1) indican que los enlaces C—O y O—H son bastante polares. Por lo tanto, las reacciones químicas del etanol involucran estos enlaces. Un grupo de átomos como los del grupo C—O—H, el cual determina cómo funciona o reacciona una molécula orgánica, se conoce como **grupo funcional**. El grupo funcional es el centro de la reactividad de una molécula orgánica.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál de estos tipos de enlace es más probable que sea el centro de una reacción química: C═N, C—C o C—H?

Glucosa ($C_6H_{12}O_6$)

Ácido ascórbico ($HC_6H_7O_6$)

Ion estearato ($C_{17}H_{35}COO^-$)

▲ **Figura 25.2 Moléculas orgánicas solubles en agua.** (a) Glucosa ($C_6H_{12}O_6$), un azúcar sencillo; (b) ácido ascórbico ($HC_6H_7O_6$), conocido como vitamina C; (c) ion estearato ($C_{17}H_{35}COO^-$), un ion que funciona como surfactante (para que esta ilustración entrara en el espacio asignado, la escala a la que se dibuja la molécula del surfactante es distinta a la utilizada para las moléculas de glucosa y de ácido ascórbico).

Solubilidad y propiedades ácido-base de sustancias orgánicas

En la mayoría de las sustancias orgánicas, los enlaces que predominan más son los carbono-carbono y carbono-hidrógeno, los cuales son poco polares. Por esta razón, la polaridad general de las moléculas orgánicas con frecuencia es baja. Por lo general son solubles en disolventes no polares y no muy solubles en agua. ∞ (Sección 13.3) Las moléculas que son solubles en disolventes polares como el agua son aquellas que tienen grupos polares en la superficie de la molécula, como el que se encuentra en la glucosa [Figura 25.2(a) ◄] o en el ácido ascórbico [vitamina C, Figura 25.2(b)]. Las moléculas orgánicas surfactantes tienen una parte larga no polar que se extiende en un medio no polar y un "grupo líder" polar, iónico que se extiende en un medio polar, como el agua [Figura 25.2(c)]. ∞ (Sección 13.6) Este tipo de estructura se encuentra en muchas sustancias de importancia bioquímica, así como en los jabones y detergentes.

Muchas sustancias orgánicas contienen grupos ácidos o básicos. Las sustancias ácidas más importantes son los ácidos carboxílicos, los cuales tienen el grupo funcional —COOH. ∞ (Sección 4.3 y Sección 16.10) Las sustancias básicas más importantes son las aminas, las cuales contienen grupos $—NH_2$, —NHR o $—NR_2$, donde R es un grupo orgánico que consiste en alguna combinación de enlaces C—C y C—H, como el $—CH_3$ o el $—C_2H_5$. ∞ (Sección 16.7)

Conforme lea este capítulo encontrará muchos conceptos relacionados a información de capítulos previos, muchos de ellos a secciones que acabamos de explicar. *Le aconsejamos que consulte de nuevo la información a la que se hace referencia.* Hacerlo le ayudará en definitiva a mejorar su comprensión y apreciación sobre la química orgánica y la bioquímica.

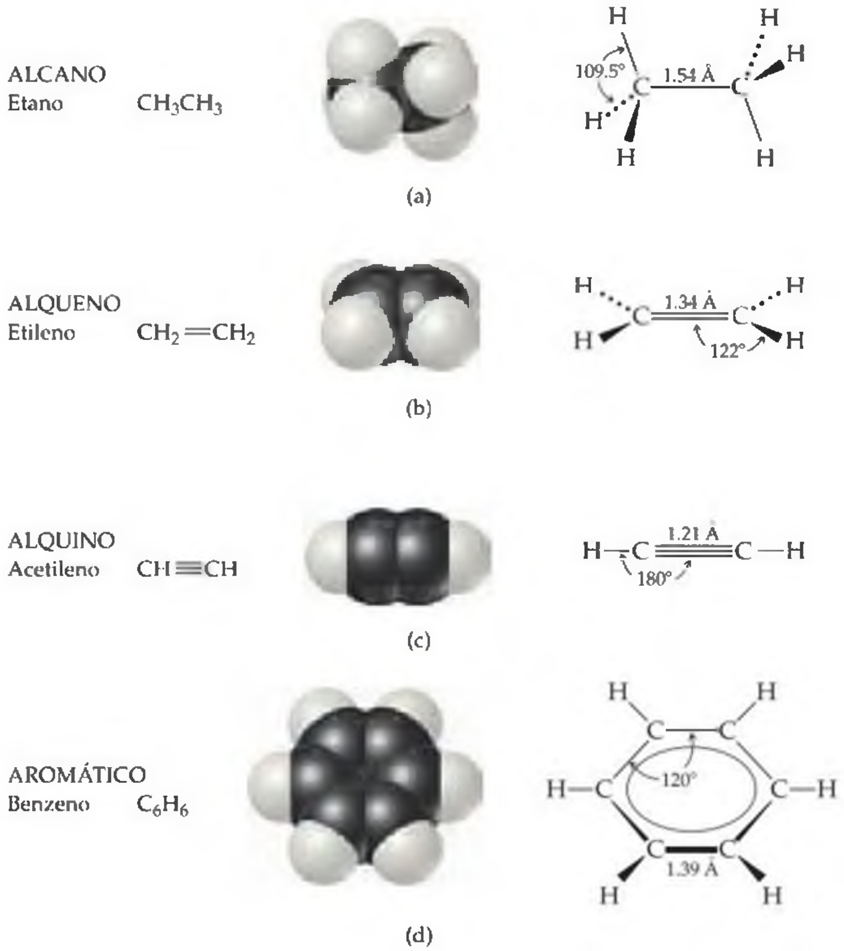
25.2 INTRODUCCIÓN A LOS HIDROCARBUROS

Debido a que los compuestos del carbono son muy numerosos, es conveniente organizarlos en familias que presenten similitudes estructurales. El tipo más sencillo de compuestos orgánicos es el de los *hidrocarburos*, compuestos formados sólo de carbono e hidrógeno. La característica estructural fundamental de los hidrocarburos (y de casi todas las demás sustancias orgánicas) es la presencia de enlaces estables carbono-carbono. El carbono es el único elemento capaz de formar cadenas de átomos estables y extendidas, unidas por medio de enlaces sencillos, dobles o triples.

Los hidrocarburos se dividen en cuatro tipos generales, de acuerdo con el tipo de enlaces carbono-carbono de sus moléculas. La figura 25.3 ► muestra un ejemplo de cada uno de estos tipos: alcanos, alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos. En estos hidrocarburos, así como en otros compuestos orgánicos, cada átomo de C tiene invariablemente cuatro enlaces (cuatro enlaces sencillos, dos enlaces sencillos y un enlace doble, o un enlace sencillo y un enlace triple).

Los **alcanos** son hidrocarburos que sólo contienen enlaces sencillos, como en el caso del etano (C_2H_6). Como los alcanos contienen el número más grande posible de átomos de hidrógeno por átomo de carbono, se conocen como *hidrocarburos saturados*. Los **alquenos**, también conocidos como olefinas, son hidrocarburos que contienen al menos un enlace doble C═C, como en el etileno (C_2H_4). Los **alquinos** contienen al menos un enlace triple C≡C, como en el caso del acetileno (C_2H_2). En los **hidrocarburos aromáticos**, los átomos de carbono se conectan en una estructura plana tipo anillo, unidos tanto por enlaces σ como π entre los átomos de carbono. El benceno (C_6H_6) es el ejemplo más conocido de los hidrocarburos aromáticos. Los alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos se conocen como *hidrocarburos insaturados (o no saturados)*, debido a que contienen menos átomos de hidrógeno que un alcano con el mismo número de átomos de carbono.

Los miembros de estos tipos diferentes de hidrocarburos presentan distintos comportamientos químicos, como veremos en breve. Sin embargo, sus propiedades físicas son parecidas en muchos aspectos. Como el carbono y el hidrógeno no difieren demasiado en cuanto a electronegatividad se refiere, las moléculas de hidrocarburos son relativamente no polares. Por lo tanto, son prácticamente insolubles en agua, pero se disuelven con facilidad en otros disolventes no polares. Sus puntos



▲ **Figura 25.3 Los cuatro tipos de hidrocarburos.** Nombres, fórmulas moleculares y estructuras geométricas de ejemplos de cada tipo de hidrocarburo.

de fusión y de ebullición están determinados por las fuerzas de dispersión de London. Por tanto, los hidrocarburos tienden a volverse menos volátiles conforme aumenta la masa molar. ∞ (Sección 11.2) Como resultado, los hidrocarburos de muy bajo peso molecular, como el C_2H_6 (p.e. = −89 °C), son gases a temperatura ambiente; los de peso molecular moderado, como el C_6H_{14} (p.e. = 69 °C), son líquidos, y los de alto peso molecular, como el $C_{22}H_{46}$ (p.f. = 44 °C), son sólidos.

25.3 ALCANOS, ALQUENOS Y ALQUINOS

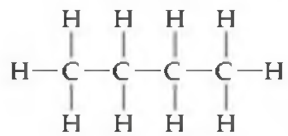
La tabla 25.1 ▼ menciona varios de los alcanos más sencillos. Muchas de estas sustancias son conocidas porque son de gran uso. El metano es el componente principal del gas natural y se utiliza para calefacción, en estufas de gas y calentadores de agua. El propano es el componente principal del gas embotellado utilizado para calefacción y para cocinar en lugares donde no está disponible el gas natural. El butano se utiliza en encendedores desechables y en las latas de combustible para estufas y linternas para acampar. En la gasolina encontramos alcanos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono por molécula.

Las fórmulas de los alcanos que aparecen en la tabla 25.1 están escritas en una notación que se conoce como *fórmulas estructurales condensadas*. Esta notación revela la forma en que los átomos se enlazan entre sí, pero no es necesario dibujar todos

TABLA 25.1 ■ Primeros miembros de la serie de alcanos de cadena lineal

Fórmula molecular	Fórmula estructural condensada	Nombre	Punto de ebullición (°C)
CH_4	CH_4	Metano	−161
C_2H_6	CH_3CH_3	Etano	−89
C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	Propano	−44
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Butano	−0.5
C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	Pentano	36
C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexano	68
C_7H_{16}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Heptano	98
C_8H_{18}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Octano	125
C_9H_{20}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Nonano	151
$C_{10}H_{22}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Decano	174

los enlaces. Por ejemplo, la estructura de Lewis y las fórmulas estructurales condensadas del butano (C_4H_{10}) son



$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$$

o

$$CH_3CH_2CH_2CH_3$$

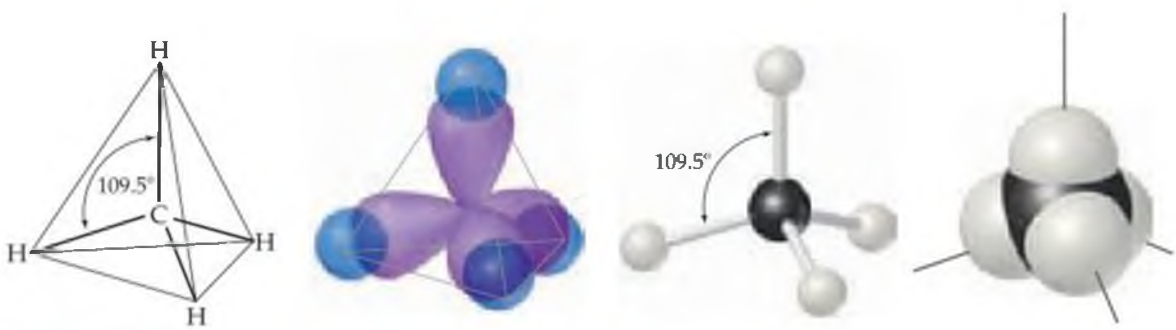
Utilizaremos con frecuencia las estructuras de Lewis o las fórmulas estructurales condensadas para representar los compuestos orgánicos. Observe que cada átomo de carbono en un alcano tiene cuatro enlaces sencillos, mientras que cada átomo de hidrógeno forma un solo enlace. También observe que cada compuesto sucesivo en la serie de la tabla 25.1 tiene una unidad CH_2 adicional.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántos enlaces C—H y C—C se forman en el átomo de carbono de en medio del propano, tabla 25.1?

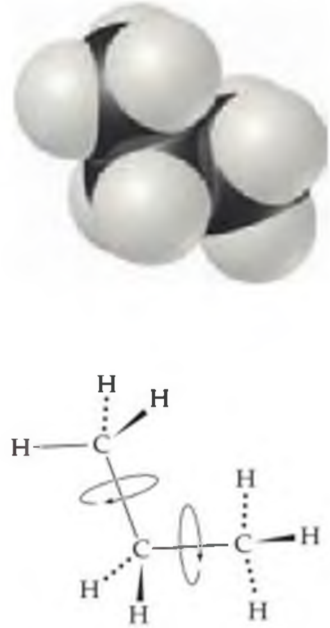
Estructura de los alcanos

Las estructuras de Lewis y las fórmulas estructurales condensadas de los alcanos no nos indican nada sobre las estructuras tridimensionales de estas sustancias. De acuerdo con el modelo RPECV, la geometría alrededor de cada átomo de carbono en un alcano es tetraédrica; es decir, los cuatro grupos unidos a cada carbono se localizan en los vértices de un tetraedro. ∞ (Sección 9.2) Las estructuras tridimensionales pueden representarse como la que se muestra en la figura 25.4▼, la cual corresponde al metano. Podríamos describir que en los enlaces participan orbitales del carbono con hibridación sp^3. ∞ (Sección 9.5)



▲ **Figura 25.4 Representaciones de los arreglos tridimensionales de los enlaces en torno al carbono en el metano.**

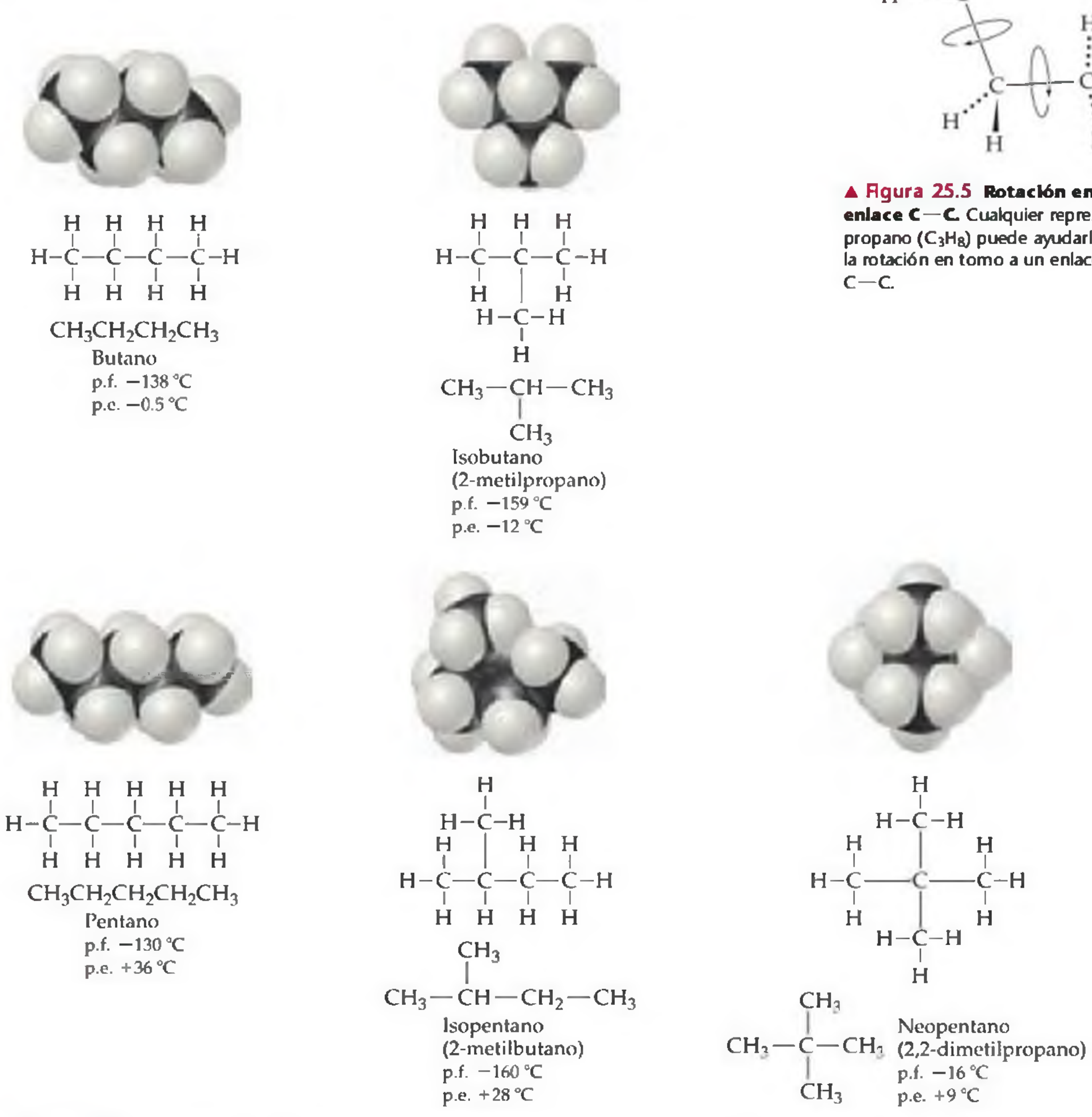
La rotación en torno a un enlace sencillo carbono-carbono es relativamente fácil y tiene lugar con gran rapidez a temperatura ambiente. Para visualizar dicha rotación, imagine que tomamos cualquier grupo metilo de la figura 25.5 ▶, la cual muestra la estructura del propano, y lo giramos con respecto al resto de la estructura. Como un movimiento de este tipo ocurre muy rápido en los alcanos, una molécula de cadena larga de un alcano experimenta constantemente movimientos que ocasionan que cambie su forma, algo parecido a cuando agitamos un trozo de cadena.



▲ **Figura 25.5 Rotación en torno a un enlace C—C.** Cualquier representación del propano (C_3H_8) puede ayudarle a visualizar la rotación en torno a un enlace sencillo C—C.

Isómeros estructurales

Los alcanos mencionados en la tabla 25.1 se conocen como *hidrocarburos de cadena lineal*, debido a que todos los átomos de carbono están unidos en una cadena continua. Los alcanos que consisten en cuatro o más átomos de carbono también pueden formar *cadenas ramificadas* llamadas *hidrocarburos de cadena ramificada*. La figura 25.6 ▼ muestra modelos compactos, fórmulas estructurales completas y fórmulas estructurales condensadas correspondientes a todas las posibles estructuras de



▲ **Figura 25.6 Isómeros de hidrocarburos.** Hay dos isómeros estructurales que tienen la misma fórmula C_4H_{10}: el butano y el isobutano. En el caso de la fórmula C_5H_{12}, hay tres isómeros estructurales: el pentano, el isopentano y el neopentano. En general, el número de isómeros estructurales aumenta conforme aumenta el número de carbonos en el hidrocarburo.

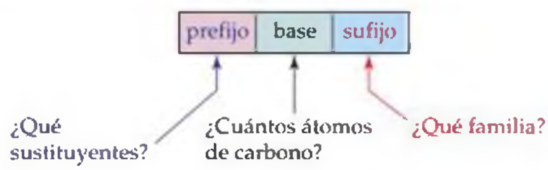
los alcanos que tienen cuatro o cinco átomos de carbono. Hay dos formas en las que cuatro átomos de carbono pueden unirse para formar C_4H_{10}: en una cadena lineal (izquierda) o en una cadena ramificada (derecha). En el caso de los alcanos con cinco átomos de carbono (C_5H_{12}), hay tres diferentes arreglos posibles.

Los compuestos con la misma fórmula molecular pero con diferentes arreglos de enlaces (y por lo tanto diferentes estructuras) se conocen como **isómeros estructurales**. Los isómeros estructurales de un alcano dado difieren ligeramente uno de otro en sus propiedades físicas. Observe los puntos de ebullición y fusión de los isómeros del butano y el pentano, dados en la figura 25.6. El número de isómeros estructurales posibles aumenta rápido con el número de átomos de carbono del alcano. Por ejemplo, hay 18 isómeros posibles que tiene la fórmula molecular C_8H_{18}, y 75 isómeros posibles con la fórmula molecular $C_{10}H_{22}$.

Nomenclatura de los alcanos

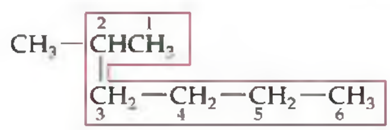
Los primeros nombres dados a los isómeros estructurales que aparecen en la figura 25.6 son los llamados nombres comunes. El isómero en el que un grupo CH_3 se ramifica y sale de la cadena principal se conoce como el isómero *iso-* (por ejemplo, isobutano). Sin embargo, conforme crece el número de isómeros se vuelve imposible encontrar un prefijo adecuado para denotar cada isómero. La necesidad de un medio sistemático para nombrar a los compuestos orgánicos surgió a principios de la historia de la química orgánica. En 1892 una organización llamada Unión Internacional de Química se reunió en Ginebra, Suiza, para formular reglas para nombrar de manera sistemática a las sustancias orgánicas. Desde entonces la tarea de actualizar las reglas para nombrar a los compuestos le corresponde a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés). Los químicos de todo el mundo, sin importar su nacionalidad, se apegan a un sistema común para nombrar a los compuestos.

Los nombres IUPAC para los isómeros del butano y el pentano son los que aparecen entre paréntesis en cada compuesto de la figura 25.6. Estos nombres, así como los de otros compuestos orgánicos, tienen tres partes:



Las siguientes etapas resumen el procedimiento que se sigue para deducir los nombres de los alcanos, los cuales terminan con el sufijo *-ano*. Utilizamos un método similar para escribir los nombres de otros compuestos orgánicos.

1. *Encontrar la cadena continua más larga de los átomos de carbono y utilizar el nombre de esta cadena (Tabla 25.1) como el nombre base del compuesto.* La cadena más larga tal vez no esté escrita como una línea recta, como vemos en el siguiente ejemplo:

   2-metil*hexano*

   Como este compuesto tiene una cadena de seis átomos de C, se le da el nombre de un hexano sustituido. A los grupos unidos a la cadena principal se les conoce como *sustituyentes*, debido a que ocupan el lugar de un átomo de H en la cadena principal.

2. *Numerar los átomos de carbono de la cadena más larga, comenzando con el extremo de la cadena más cercana a un sustituyente.* En nuestro ejemplo numeramos los átomos de C a partir del extremo superior derecho, ya que el sustituyente CH_3 se encuentra en el segundo átomo de C de la cadena; si los numeráramos a partir del extremo inferior derecho, el CH_3 se encontraría en el quinto átomo de C. La cadena se numera a partir del extremo que asigna el número más bajo a la posición del sustituyente.

3. *Nombrar y dar la ubicación de cada grupo sustituyente.* Un grupo sustituyente que se forma eliminando un átomo de H de un alcano se conoce como **grupo alquilo**. Los grupos alquilo se nombran reemplazando la terminación *–ano* del nombre del alcano por *–ilo*. Por ejemplo, el grupo metilo (CH_3) se deriva del metano (CH_4). Asimismo, el grupo etilo (C_2H_5) se deriva del etano (C_2H_6). La tabla 25.2 ▸ presenta varios grupos alquilo comunes. El nombre 2-metilhexano indica la presencia de un grupo metilo (CH_3) en el segundo átomo de carbono de una cadena de hexano (seis carbonos).

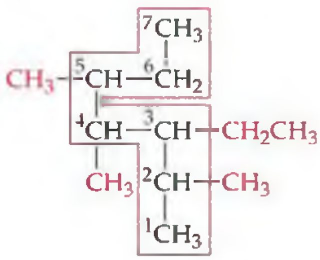
TABLA 25.2 ▪ Fórmulas estructurales condensadas y nombres comunes de varios grupos alquilo

Grupo	Nombre
$CH_3—$	Metilo
$CH_3CH_2—$	Etilo
$CH_3CH_2CH_2—$	Propilo
$CH_3CH_2CH_2CH_2—$	Butilo
CH_3 | HC — | CH_3	Isopropilo
CH_3 | CH_3 — C — | CH_3	*ter*Butilo

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuál es la fórmula química del grupo propilo?

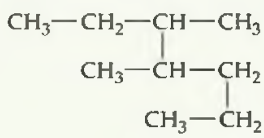
4. *Cuando haya dos o más sustituyentes, mencionarlos en orden alfabético.* Cuando hay dos o más del mismo sustituyente, el número de sustituyentes de ese tipo se indica por medio de un prefijo: *di*-(dos), *tri*-(tres), *tetra*-(cuatro), *penta*-(cinco), y así sucesivamente. Observe cómo se nombra al siguiente compuesto:



3-etil-2,4,5-trimetilheptano

EJERCICIO RESUELTO 25.1 | Cómo nombrar a los alcanos

Dé el nombre sistemático del siguiente alcano:

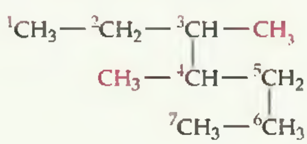


SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la fórmula estructural de un alcano y se nos pide dar su nombre.

Estrategia: Como el hidrocarburo es un alcano, su nombre termina con *–ano*. El nombre del hidrocarburo precursor se basa en la cadena continua más larga de átomos de carbono, como resume la tabla 25.1. Las ramificaciones son grupos alquilo, los cuales se nombran según del número de átomos de C que hay en la ramificación y se ubican contando los átomos de C a lo largo de la cadena continua más larga.

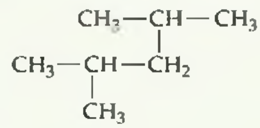
Resolución: La cadena continua más larga de átomos de C se extiende del grupo CH_3 superior izquierdo al grupo CH_3 inferior izquierdo, y tiene siete átomos de C de longitud:



Por lo tanto el compuesto precursor es el heptano. Hay dos grupos CH_3 (metilo) que se ramifican de la cadena principal. Entonces, este compuesto es un dimetilheptano. Para especificar la ubicación de los dos grupos metilo, debemos numerar los átomos de carbono desde el extremo que da el menor número posible de carbonos con cadenas laterales. Esto significa que debemos comenzar la numeración a partir del carbono superior izquierdo. Hay un grupo metilo en el carbono 3 y otro en el carbono 4. Por lo tanto, el compuesto es 3,4-dimetilheptano.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Dé el nombre del siguiente alcano:



Respuesta: 2,4-dimetilpentano.

EJERCICIO RESUELTO 25.2 | Cómo escribir fórmulas estructurales condensadas

Escriba la fórmula estructural condensada del 3-etil-2-metilpentano.

SOLUCIÓN

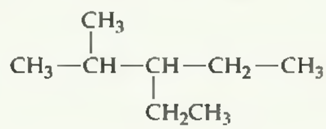
Análisis: Contamos con el nombre sistemático de un hidrocarburo y se nos pide escribir su fórmula estructural.

Estrategia: Como el nombre del compuesto termina en *-ano*, se trata de un alcano, lo que significa que todos los enlaces carbono-carbono son enlaces sencillos. El hidrocarburo precursor es pentano, lo que indica cinco átomos de C (Tabla 25.1). Se especificaron dos grupos alquilo, un grupo etilo (dos átomos de carbono, C_2H_5) y un grupo metilo (un átomo de carbono, CH_3). Contando de izquierda a derecha a lo largo de la cadena de cinco carbonos, el grupo etilo estará unido al tercer átomo de C, y el grupo metilo estará unido al segundo átomo de C.

Resolución: Comenzamos escribiendo una cadena de cinco átomos de C unidos entre sí por enlaces sencillos. Éstos representan el esqueleto de la cadena pentano precursora:

$$C-C-C-C-C$$

Después colocamos un grupo metilo en el segundo C y un grupo etilo en el tercer átomo de C de la cadena. Luego añadimos hidrógenos a todos los demás átomos de C para formar cuatro enlaces con cada carbono, lo que da la siguiente estructura condensada:



Podemos escribir la fórmula de una forma todavía más concisa de la siguiente manera:

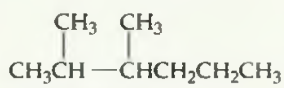
$$CH_3CH(CH_3)CH(C_2H_5)CH_2CH_3$$

En esta fórmula los grupos alquilo ramificados se indican entre paréntesis.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula estructural condensada del 2,3-dimetilhexano.

Respuesta:

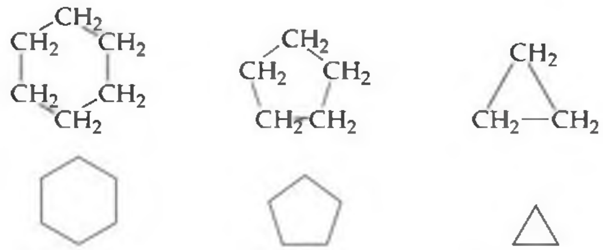


o $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

Cicloalcanos

Los alcanos pueden formar anillos o ciclos. Los alcanos con esta forma de estructura se conocen como **cicloalcanos**. La figura 25.7 ▶ ilustra algunos cicloalcanos. Las estructuras de los cicloalcanos algunas veces se dibujan como polígonos simples en los cuales cada vértice del polígono representa un grupo CH_2. Este método de representación es parecido al que se utiliza para los anillos de benceno. (Sección 8.6) (recuerde que cuando explicamos el benceno mencionamos que en las estructuras aromáticas cada vértice representa un grupo CH, y no un grupo CH_2).

Los anillos de carbono que contienen menos de cinco átomos de carbono experimentan tensión, ya que los ángulos de enlace C—C—C en anillos más pequeños deben ser menores que el ángulo tetraédrico de 109.5°. La magnitud de la tensión aumenta conforme los anillos se hacen más pequeños. En el caso del ciclopropano, el cual tiene la forma de un triángulo equilátero, el ángulo es de tan sólo 60°; por lo tanto, esta molécula es por consiguiente mucho más reactiva que el propano, su análogo de cadena lineal.



Ciclohexano Ciclopentano Ciclopropano

◀ **Figura 25.7 Fórmulas estructurales condensadas y estructuras lineales de tres cicloalcanos.**

Los cicloalcanos, en particular los compuestos de anillos pequeños, algunas veces se comportan químicamente como hidrocarburos insaturados, los cuales explicaremos en breve. La fórmula general de los cicloalcanos, C_nH_{2n}, difiere de la fórmula general de los alcanos de cadena lineal, C_nH_{2n+2}.

Reacciones de los alcanos

Debido a que sólo contienen enlaces C—C y C—H, la mayoría de los alcanos son relativamente poco reactivos. Por ejemplo, a temperatura ambiente no reaccionan con ácidos, bases o agentes oxidantes fuertes, y ni siquiera son atacados por ácido nítrico en ebullición. Su baja reactividad química se debe sobre todo a la fuerza y a la falta de polaridad de los enlaces C—C y C—H.

Sin embargo, los alcanos no son completamente inertes. Una de sus reacciones más importantes desde el punto de vista comercial es la de *combustión* en aire, la cual es la base de su uso como combustibles. (Sección 3.2) Por ejemplo, la combustión completa del etano procede de la siguiente forma:

$$2\,C_2H_6(g) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l) \qquad \Delta H = -2855 \text{ kJ}$$

En las siguientes secciones veremos que los hidrocarburos pueden modificarse para darles una mayor reactividad al generar insaturación en la estructura carbono-carbono y añadiendo otros grupos reactivos al esqueleto del hidrocarburo.

La química en acción GASOLINA

El petróleo, o petróleo crudo, es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos, con cantidades menores de otros compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, oxígeno o azufre. La enorme demanda de petróleo para satisfacer las necesidades energéticas mundiales ha dado lugar a la explotación de pozos de petróleo en lugares tan inhóspitos como el Mar del Norte o el norte de Alaska.

Habitualmente la primera etapa de la *refinación*, o procesamiento, del petróleo consiste en separarlo en fracciones de acuerdo con sus puntos de ebullición. La tabla 25.3 ▼ presenta las fracciones que comúnmente se obtienen. Debido a que la gasolina es la más importante de estas fracciones desde el punto de vista comercial, se emplean varios procesos para incrementar al máximo su rendimiento.

La *gasolina* es una mezcla de hidrocarburos volátiles que contienen cantidades variables de hidrocarburos aromáticos, además de alcanos. En un motor automotriz tradicional, un pistón comprime una mezcla de aire y vapor de gasolina y luego es encendida por una bujía. La combustión de la gasolina debe crear una expansión de gas fuerte y uniforme, forzando al pistón hacia fuera

TABLA 25.3 ■ Fracciones de hidrocarburos del petróleo

Fracción	Intervalo de tamaño de las moléculas	Intervalo de puntos de ebullición	Usos
Gas	C_1 a C_5	−160 a 30	Combustible gaseoso, producción de H_2
Gasolina de destilación directa	C_5 a C_{12}	30 a 200	Combustible para motores
Queroseno, combustóleo	C_{12} a C_{18}	180 a 400	Combustible diesel, combustible para hornos, craqueo
Lubricantes	C_{16} y más	350 en adelante	Lubricantes
Parafinas	C_{20} y más	Sólidos de bajo punto de fusión	Velas, cerillos
Asfalto	C_{36} y más	Residuos pegajosos	Superficie de caminos

continúa en la siguiente página

continúa

▲ **Figura 25.8** **Octanaje.** El octanaje de la gasolina mide su resistencia a la detonación cuando hace combustión en un motor. El octanaje de estas gasolinas es de 87, 93 y 89, como muestra la carátula de la bomba.

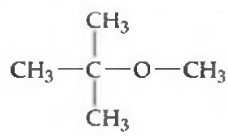
▲ **Figura 25.9** **Destilación fraccionada.** El petróleo se separa en fracciones por destilación y se somete a un craqueo catalítico en una refinería, como la que se muestra en esta fotografía.

y dando la fuerza necesaria al eje motor del vehículo. Si el gas se quema demasiado rápido, el pistón recibe un solo impacto violento, en lugar de un impulso fuerte y uniforme. El resultado es un sonido de "detonación" o "cascabeleo" y una reducción en la eficiencia con la que la energía producida por la combustión se convierte en trabajo.

El *octanaje* o *índice de octano* de una gasolina es una medida de su resistencia a la detonación. Las gasolinas con un octanaje elevado arden de una forma más uniforme y por lo tanto son combustibles más eficientes (Figura 25.8▲). Los alcanos ramificados y los hidrocarburos aromáticos tienen mayor octanaje que los alcanos de cadena lineal. El octanaje de una gasolina se obtiene comparando sus características de detonación con las del "isooctano" (2,2,4-trimetilpentano) y las del heptano. Al isooctano se le asigna un octanaje de 100, mientras que al heptano se le asigna uno de 0. La gasolina con las mismas características de detonación que una mezcla de 91% de isooctano y 9% de heptano se le califica como de 91 octanos.

La gasolina que se obtiene directamente de la destilación fraccionada del petróleo (llamada gasolina de *destilación directa*) contiene principalmente hidrocarburos de cadena lineal y tiene un octanaje de alrededor de 50. Por lo tanto se somete a un proceso llamado *reformación*, el cual convierte a los alcanos de cadena lineal en cadenas ramificadas más apropiadas (Figura 25.9►). El *craqueo* se utiliza para producir hidrocarburos aromáticos y para convertir algunas de las fracciones menos volátiles de queroseno y combustóleo en compuestos con pesos moleculares más bajos que son adecuados para utilizarlos como combustibles de automóviles. En el proceso de craqueo los hidrocarburos se mezclan con un catalizador y se calientan de 400 a 500 °C. Los catalizadores utilizados son minerales de arcilla de origen natural o mezclas sintéticas de Al_2O_3-SiO_2. Además de formar moléculas más idóneas para la gasolina, el craqueo da como resultado la formación de hidrocarburos de menor peso molecular, como el etileno y el propeno. Estas sustancias se utilizan en diversas reacciones para formar plásticos y otros productos químicos.

La adición de ciertos compuestos llamados *agentes antidetonantes* o potenciadores del octanaje aumenta el índice de octano de la gasolina. Hasta mediados de la década de 1970, el principal agente antidetonante era el tetraetilplomo $(C_2H_5)_4Pb$. Sin embargo, éste ya no se utiliza debido a los riesgos ambientales que genera el plomo y a que envenena los convertidores catalíticos. (Sección 14.7: "La química en acción: convertidores catalíticos") Los compuestos aromáticos como el tolueno $(C_6H_5CH_3)$ y los hidrocarburos oxigenados como el etanol (CH_3CH_2OH) y el metil *ter*butil éter (MTEB, mostrado abajo) se utilizan ahora comúnmente como agentes antidetonantes.

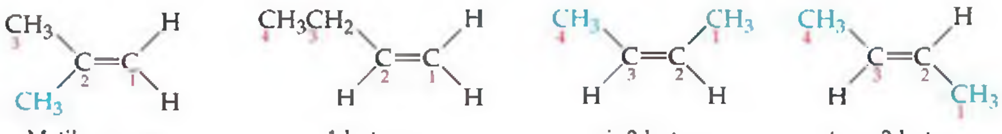


Sin embargo, se ha prohibido el uso del MTEB en varios lugares de Estados Unidos, debido a que cuando hay derrames o fugas de tanques de almacenamiento éste llega a los suministros de agua potable y le confiere un olor y sabor desagradables, y es probable que tenga efectos nocivos para la salud.

***Ejercicios relacionados:* 25.29 y 25.30.**

Alquenos

Los alquenos son hidrocarburos insaturados que contienen al menos un enlace C═C. El alqueno más sencillo es el $CH_2{=}CH_2$, llamado eteno (IUPAC) o etileno. El etileno es una hormona vegetal; ésta desempeña funciones importantes en la germinación de las semillas y en la maduración de los frutos. El siguiente miembro de la serie es el $CH_3{-}CH{=}CH_2$, llamado propeno o propileno. En el caso de los alquenos con cuatro o más átomos de carbono, existen varios isómeros por cada fórmula molecular. Por ejemplo, hay cuatro isómeros del C_4H_8, como muestra la figura 25.10►. Observe tanto sus estructuras como sus nombres.



▲ **Figura 25.10 Isómeros estructurales del C_4H_8.** Fórmulas estructurales completas, nombres y puntos de ebullición de alquenos que tienen la fórmula molecular C_4H_8.

Los nombres de los alquenos se basan en la cadena de átomos de carbono continua más larga que contiene el enlace doble. El nombre dado a la cadena se obtiene del nombre del alcano correspondiente (Tabla 25.1), cambiando la terminación de *-ano* a *-eno*. Por ejemplo, el compuesto de la izquierda en la figura 25.10, tiene un enlace doble como parte de la cadena de tres carbonos; por lo tanto, el alqueno precursor es el propeno.

La ubicación del enlace doble a lo largo de la cadena de un alqueno se indica mediante un prefijo numérico que designa el número del átomo de carbono que es parte del enlace doble y que está más próximo a un extremo de la cadena. La cadena siempre se numera a partir del extremo que nos lleva más pronto al enlace doble y que por lo tanto da el prefijo numérico más pequeño. En el caso del propeno, la única ubicación posible del enlace doble es entre el primero y el segundo carbono; por lo tanto, un prefijo que indique su ubicación resulta innecesario. Para el buteno (Figura 25.10) hay dos posiciones posibles para el enlace doble, ya sea después del primer carbono (1-buteno) o después del segundo carbono (2-buteno).

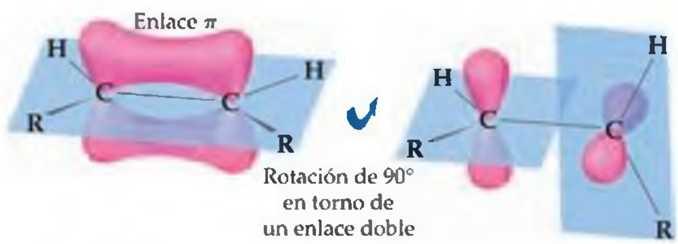
PIÉNSELO UN POCO

¿Cuántas ubicaciones diferentes existen para un enlace doble en una cadena lineal de cinco carbonos?

Si una sustancia contiene dos o más enlaces dobles, cada una se ubica mediante un prefijo numérico. El final del nombre se cambia para identificar el número de enlaces dobles: dieno (dos), trieno (tres), y así sucesivamente. Por ejemplo, el $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ es 1,4-pentadieno.

Los dos isómeros de la derecha de la figura 25.10 difieren en las posiciones relativas de sus grupos metilo terminales. Estos dos compuestos son **isómeros geométricos**, compuestos que tienen la misma fórmula molecular y los mismos grupos unidos entre sí, pero difieren en el arreglo espacial de estos grupos. ∞ (Sección 24.4) En el isómero *cis*, los dos grupos metilo se encuentran del mismo lado del enlace doble, mientras que en el isómero *trans* están en lados opuestos. Los isómeros geométricos poseen propiedades físicas distintas y con frecuencia difieren significativamente en su comportamiento químico.

La isomería geométrica en los alquenos surge debido a que, a diferencia del enlace C—C, el enlace C═C se resiste a la torsión. Recuerde que el enlace doble entre los dos átomos de carbono consiste de un enlace σ y uno π. ∞ (Sección 9.6) La figura 25.11 ▶ muestra un alqueno *cis*. El eje de enlace carbono-carbono y los enlaces con los átomos de hidrógeno y con los grupos alquilo (designados como R) se encuentran todos en un plano. Los orbitales *p* que se traslapan lateralmente para formar el enlace *p* son perpendiculares al plano molecular. Como muestra la figura 25.11, la rotación en torno al enlace doble carbono-carbono requiere que el enlace *p* se rompa, un proceso que requiere una cantidad considerable de energía (aproximadamente 250 kJ/mol). Aunque la rotación en torno a un enlace doble no ocurre con facilidad, es un proceso fundamental en la química de la vista. ∞ (Sección 9.6: "La química y la vida: La química de la vista")



▲ **Figura 25.11 Rotación en torno a un enlace doble carbono-carbono.** En un alqueno, el traslape de los orbitales *p* que forman el enlace π se pierde durante la rotación. Por esta razón, la rotación en torno a los enlaces dobles carbono-carbono no ocurre con facilidad.

EJERCICIO RESUELTO 25.3 | Cómo dibujar isómeros

Dibuje todos los isómeros estructurales y geométricos del penteno, C_5H_{10}, que tengan una cadena de hidrocarburos no ramificada.

SOLUCIÓN

Análisis: Se nos pide que dibujemos todos los isómeros (tanto el estructural como el geométrico) de un alqueno con una cadena de cinco carbonos.

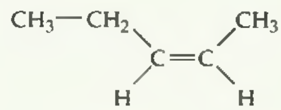
Estrategia: Debido a que el compuesto se llama penteno y no pentadieno o pentatrieno, sabemos que la cadena de cinco carbonos contiene sólo un enlace doble carbono-carbono. Por lo tanto, podemos comenzar colocando el enlace doble en varias posiciones a lo largo de la cadena, recordando que la cadena puede numerarse a partir de cualquier extremo. Después de encontrar las diferentes ubicaciones para el enlace doble, podemos considerar si la molécula puede tener isómeros *cis* y *trans*.

Resolución: Puede existir un enlace doble después del primer carbono (1-penteno) o del segundo carbono (2-penteno). Éstas son las dos únicas posibilidades, ya que la cadena puede numerarse a partir de cualquier extremo (por lo tanto, al que erróneamente podríamos llamar 4-penteno en realidad es el 1-penteno, como se ve si numeramos la cadena de carbonos desde el otro extremo).

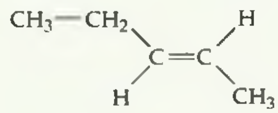
Como el primer átomo de C del 1-penteno está enlazado a dos átomos de H, no hay isómeros *cis-trans*. Por otra parte, hay isómeros *cis* y *trans* para el 2-penteno. Entonces, los tres isómeros del penteno son

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$$

1-penteno



cis-2-penteno



trans-2-penteno

Debe convencerse de que el *cis* o el *trans*-3-penteno es idéntico al *cis* o el *trans*-2-penteno, respectivamente.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos isómeros de cadena lineal tiene el hexeno, C_6H_{12}?

Respuesta: Cinco (1-hexeno, *cis*-2-hexeno, *trans*-2-hexeno, *cis*-3-hexeno, *trans*-3-hexeno).

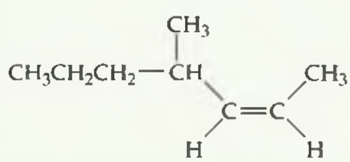
Alquinos

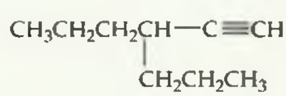
Los alquinos son hidrocarburos insaturados que contienen uno o más enlaces $C\equiv C$. El alquino más sencillo es el acetileno (C_2H_2), una molécula altamente reactiva. Cuando el acetileno hace combustión en una corriente de oxígeno de un soplete de oxiacetileno, la flama alcanza cerca de los 3200 K. El soplete de oxiacetileno se emplea bastante para soldar, lo cual requiere altas temperaturas. Los alquinos en general son moléculas muy reactivas. Debido a su gran reactividad, no se encuentran tanto en la naturaleza como los alquenos; sin embargo, los alquinos son intermediarios importantes en muchos procesos industriales.

Los alquinos se nombran identificando la cadena continua más larga de la molécula que contiene el enlace triple y modificando la terminación del nombre como aparece en la tabla 25.1 de *-ano* a *-ino*, como muestra el Ejercicio resuelto 25.4.

EJERCICIO RESUELTO 25.4 | Cómo nombrar a los hidrocarburos insaturados

Dé el nombre de los siguientes compuestos:

(a) 

(b) 

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos las fórmulas estructurales de dos compuestos, el primero es un alqueno y el segundo un alquino, y se nos pide dar el nombre de los compuestos.

Estrategia: En cada caso el nombre se basa en el número de átomos de carbono en la cadena de carbonos continua más larga que contiene el enlace múltiple. En el caso del alqueno, debemos tener cuidado de indicar si hay posibilidades de isomería *cis-trans* y, si es así, de cuál isómero se trata.

Resolución:

(a) La cadena de carbonos continua más larga que contiene el enlace doble tiene una longitud de siete. Por lo tanto el compuesto precursor es el heptano. Como el enlace doble comienza en el carbono 2 (numerando desde el extremo más cercano al enlace doble), la cadena de hidrocarburos precursora se llama 2-hepteno. Un grupo metilo se encuentra en el átomo de carbono 4. Entonces, el compuesto es 4-metil-2-hepteno. La configuración geométrica en el enlace doble es *cis* (es decir, los grupos alquilo están enlazados al enlace doble del mismo lado). Por lo tanto, el nombre completo es 4-metil-*cis*-2-hepteno.

(b) La cadena de átomos de carbono continua más larga que contiene el enlace triple es de seis carbonos, por lo que este compuesto se deriva del hexino. El enlace triple está después del primer carbono (contando desde la derecha), lo que lo hace un derivado del 1-hexino. La ramificación de la cadena hexino contiene tres átomos de carbono, lo que la hace un grupo propilo. Como este grupo está localizado en el tercer átomo de carbono de la cadena hexino, la molécula es 3-propil-1-hexino.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Dibuje la fórmula estructural condensada del 4-metil-2-pentino.

Respuesta: $CH_3—C{\equiv}C—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$

Reacciones de adición de alquenos y alquinos

La presencia de enlaces dobles o triples carbono-carbono en los hidrocarburos aumenta notablemente su reactividad química. Las reacciones más características de los alquenos y alquinos son las **reacciones de adición**, en las cuales un reactivo se adiciona a los dos átomos que forman el enlace múltiple. Un ejemplo sencillo es la adición de un halógeno como Br_2 al etileno:

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{H_2C}}—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} \qquad [25.1]$$

El par de electrones que forma el enlace π del etileno se desacopla y se utiliza para formar dos nuevos enlaces σ con los dos átomos de bromo. El enlace σ entre los átomos de carbono se conserva.

La adición de H_2 a un alqueno lo convierte en un alcano:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 \xrightarrow{\text{Ni, 500 °C}} CH_3CH_2CH_2CH_3 \qquad [25.2]$$

La reacción entre un alqueno y H_2, conocida como *hidrogenación*, no ocurre con facilidad en condiciones ordinarias de presión y temperatura. Una razón de la falta de reactividad del H_2 hacia los alquenos es la elevada entalpía de enlace del enlace H_2. Para promover la reacción es necesario utilizar un catalizador que ayude a la ruptura del enlace H—H. Los catalizadores más utilizados son metales finamente divididos en los que se adsorbe el H_2. ∞ (Sección 14.7)

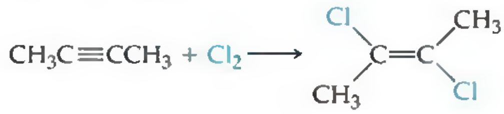
Los halogenuros de hidrógeno y el agua también pueden adicionarse al enlace doble de los alquenos, como ilustran las siguientes reacciones del etileno:

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br \qquad [25.3]$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH \qquad [25.4]$$

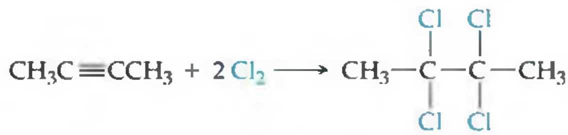
La adición de agua es catalizada por un ácido fuerte, como el H_2SO_4.

Las reacciones de adición de los alquinos se parecen a las de los alquenos, como se aprecia en los siguientes ejemplos:



[25.5]

2-butino *trans*-2,3-dicloro-2-buteno



[25.6]

2-butino 2,2,3,3-tetraclorobutano

EJERCICIO RESUELTO 25.5 | Identificación del producto de una reacción de hidrogenación

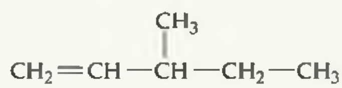
Escriba la fórmula estructural del producto de la hidrogenación del 3-metil-1-penteno.

SOLUCIÓN

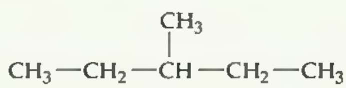
Análisis: Se nos pide predecir el compuesto que se forma cuando un alqueno específico experimenta una hidrogenación (es decir, una reacción con H_2).

Estrategia: Para determinar la fórmula estructural del producto de la reacción, primero debemos escribir la fórmula estructural o la estructura de Lewis del reactivo. En la hidrogenación del alqueno, se adiciona H_2 al enlace doble y se produce un alcano (es decir, cada átomo de carbono del enlace doble forma un enlace con un átomo de H, y el enlace doble se convierte en uno sencillo).

Resolución: El nombre del compuesto inicial nos indica que tenemos una cadena de cinco átomos de C con un enlace doble en un extremo (posición 1) y un grupo metilo en el tercer C a partir de ese extremo (posición 3):



La hidrogenación (es decir, la adición de dos átomos de H a los carbonos del enlace doble) da origen al siguiente alcano:



Comentario: La cadena más larga del alcano producido tiene cinco átomos de carbono; por lo tanto, su nombre es 3-metilpentano.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

La adición de HCl a un alqueno forma el 2-cloropropano. ¿Cuál es el alqueno?
Respuesta: Propeno.

Mecanismo de las reacciones de adición

Conforme ha aumentado nuestra comprensión sobre la química, los químicos han podido pasar de tan sólo catalogar reacciones conocidas a explicar *cómo* ocurren. A la explicación de cómo se lleva a cabo una reacción se le conoce como *mecanismo*. ∞∞ (Sección 14.6)

En la ecuación 25.3 consideramos la reacción de adición entre el HBr y un alqueno. Se cree que esta reacción ocurre en dos etapas. En la primera etapa, la cual es la determinante de la velocidad [∞∞ (Sección 14.6)], la molécula de HBr ataca el enlace doble rico en electrones, y transfiere un protón a uno de los dos carbonos

del alqueno. Por ejemplo, en la reacción del 2-buteno con HBr, la primera etapa ocurre de la siguiente forma:

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + HBr \longrightarrow \left[\begin{array}{c} CH_3\overset{\delta+}{C}H \cdots CHCH_3 \\ \vdots \\ H \\ \vdots \\ Br^{\delta-} \end{array} \right] \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}H{-}CH_2CH_3 + Br^- \qquad [25.7]$$

El par de electrones que formaba el enlace π entre los átomos de carbono en el alcano se utiliza para formar el nuevo enlace C—H.

La segunda etapa, la cual involucra la adición de Br^- al carbono con carga positiva, es más rápida:

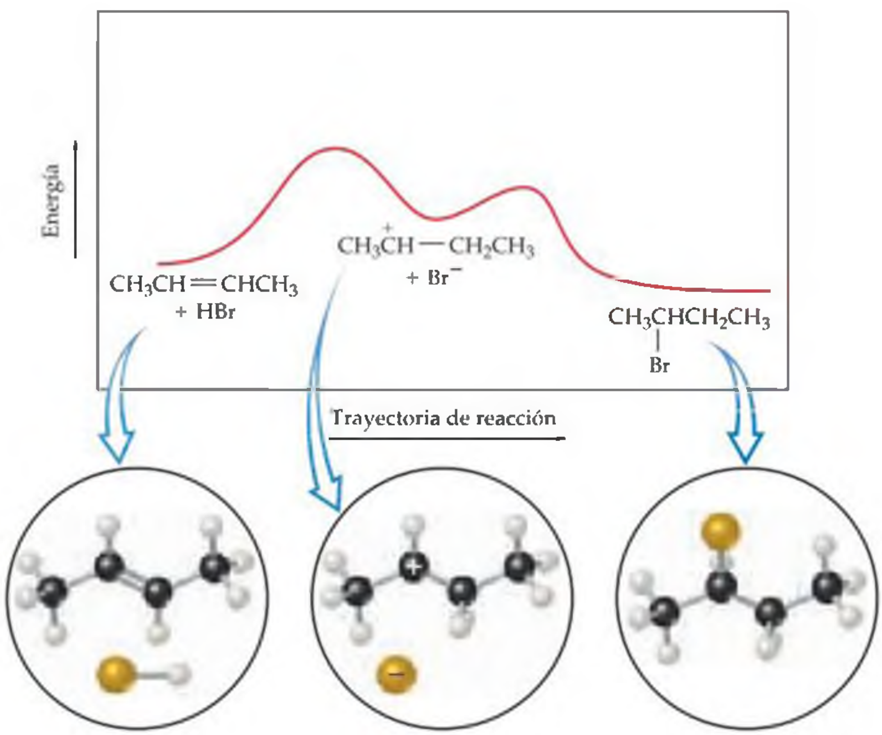
$$CH_3\overset{+}{C}H{-}CH_2CH_3 + Br^- \longrightarrow \left[\begin{array}{c} CH_3\overset{\delta+}{C}H{-}CH_2CH_3 \\ \vdots \\ Br^{\delta-} \end{array} \right] \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3CHCH_2CH_3 \\ | \\ Br \end{array} \qquad [25.8]$$

En esta reacción el ion bromuro (Br^-) dona un par de electrones al carbono y forma el nuevo enlace C—Br.

Como la primera etapa determinante de la velocidad en la reacción involucra tanto al alqueno como al ácido, la ley de velocidad de la reacción es de segundo orden, de primer orden con respecto al alqueno y al HBr:

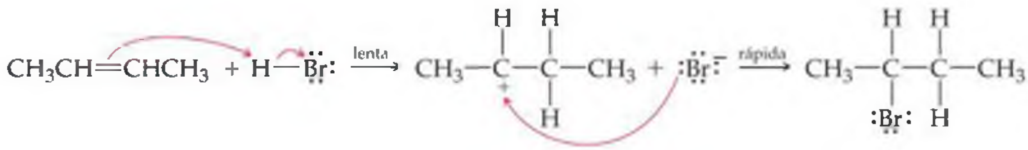
$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[CH_3CH{=}CHCH_3]}{\Delta t} = k[CH_3CH{=}CHCH_3][HBr] \qquad [25.9]$$

El perfil de energía de la reacción aparece en la figura 25.12 ▼. El primer máximo de energía representa el estado de transición de la primera etapa del mecanismo. El segundo máximo representa el estado de transición de la segunda etapa. Observe que hay un mínimo de energía entre la primera y la segunda etapa de la reacción. Este mínimo de energía corresponde a las energías de las especies intermedias, $CH_3C^+H{-}CH_2CH_3$ y Br^-.



◀ **Figura 25.12 Perfil de energía de la adición de HBr al 2-buteno.** Las fórmulas químicas dadas entre corchetes en las ecuaciones 25.7 y 25.8 son los estados de transición.

Para mostrar el movimiento de electrones en reacciones como ésta, los químicos con frecuencia utilizan flechas curvas, las cuales apuntan en la dirección del flujo electrónico (desde una carga negativa hacia una positiva). Para la adición de HBr al 2-buteno, los desplazamientos de las posiciones electrónicas son

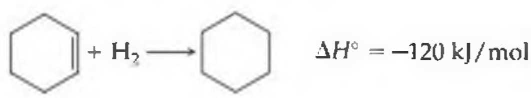


Hidrocarburos aromáticos

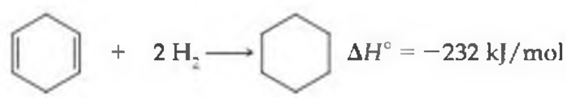
Los hidrocarburos aromáticos forman un tipo grande e importante de hidrocarburos. El miembro más sencillo de la serie es el benceno (C_6H_6), cuya estructura aparece en la figura 25.3. La estructura plana y altamente simétrica del benceno, con sus ángulos de enlace de 120°, sugiere un alto grado de insaturación. Por lo tanto podría esperar que el benceno se pareciera a los hidrocarburos insaturados y que fuera muy reactivo. Sin embargo, el comportamiento del benceno es diferente al de los alquenos o de los alquinos. El benceno y otros hidrocarburos aromáticos son mucho más estables que los alquenos y los alquinos debido a que los electrones π están deslocalizados en los orbitales π. ∞ (Sección 9.6)

Podemos estimar la estabilización de los electrones π en el benceno, comparando la energía requerida para adicionar hidrógeno al benceno para formar un compuesto saturado con la energía necesaria para hidrogenar ciertos alquenos. La hidrogenación del benceno para formar ciclohexano puede representarse como

El cambio de entalpía en esta reacción es de −208 kJ/mol. El calor de hidrogenación del alqueno cíclico ciclohexano es −120 kJ/mol:

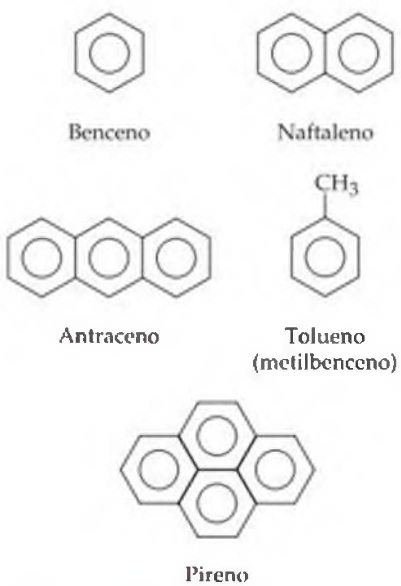


De igual forma, el calor liberado en la hidrogenación del 1,4-ciclohexadieno es de −232 kJ/mol:



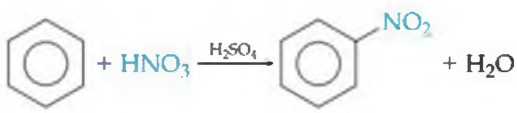
A partir de estas dos últimas reacciones, parece que el calor de hidrogenación de cada enlace doble es de aproximadamente 116 kJ/mol por enlace. El benceno contiene el equivalente a tres enlaces dobles. Por lo tanto esperaríamos que el calor de hidrogenación del benceno fuera de aproximadamente tres veces −116, o −348 kJ/mol, si el benceno se comportara como si fuera "ciclohexatrieno"; es decir, si se comportara como si tuviera tres enlaces dobles aislados en un anillo. En vez de eso, el calor liberado es 140 kJ menor que esto, lo que indica que el benceno es más estable de lo que se esperaría para tres enlaces dobles. La diferencia de 140 kJ/mol entre el calor de hidrogenación "esperado", −348 kJ/mol, y el calor de hidrogenación observado, −208 kJ/mol, se debe a la estabilización de los electrones π a través de la deslocalización de los orbitales p que se extienden en torno al anillo de este compuesto aromático.

A cada sistema anular aromático se le da un nombre común, como muestra la figura 25.13 ◄. Aunque los hidrocarburos aromáticos son insaturados, *no experimentan reacciones de adición con facilidad*. Los enlaces p deslocalizados ocasionan que los



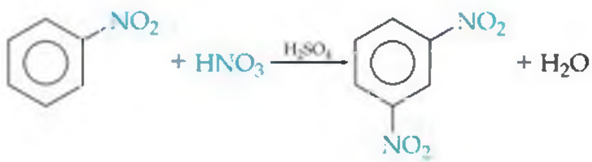
▲ **Figura 25.13 Fórmulas estructurales condensadas y nombres comunes de varios compuestos aromáticos.** Los anillos aromáticos se representan mediante hexágonos con un círculo inscrito en su interior para indicar el carácter aromático. Cada vértice representa un átomo de carbono. Cada carbono está unido a otros tres átomos, ya sea a tres carbonos o a dos carbonos y un hidrógeno. Los átomos de hidrógeno no se muestran.

compuestos aromáticos se comporten de forma muy distinta a los alquenos y alquinos. Por ejemplo, el benceno no adiciona Cl_2 o Br_2 a sus enlaces dobles en condiciones ordinarias. En contraste, los hidrocarburos aromáticos experimentan **reacciones de sustitución** con relativa facilidad. En una reacción de sustitución un átomo de una molécula es eliminado y reemplazado (sustituido) por otro átomo o grupo de átomos. Por ejemplo, cuando el benceno se calienta en una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, el hidrógeno es reemplazado por el grupo nitro, NO_2:



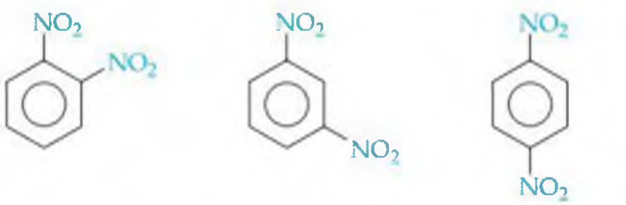
[25.10]

Un tratamiento más vigoroso da como resultado la sustitución de un segundo grupo nitro en la molécula:



[25.11]

Existen tres posibles isómeros del benceno con dos grupos nitro unidos a él. Estos tres isómeros se conocen como *orto-*, *meta-* y *para-*dinitrobenceno:



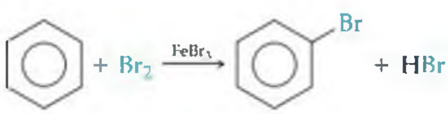
orto-dinitrobenceno p.f. 118 °C

meta-dinitrobenceno p.f. 90 °C

para-dinitrobenceno p.f. 174 °C

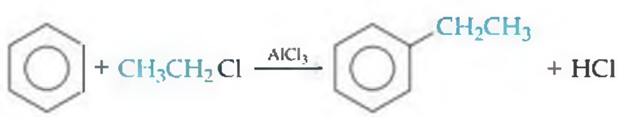
En la reacción de ácido nítrico con nitrobenceno se forma principalmente el isómero *meta*.

La bromación del benceno, la cual se lleva a cabo utilizando $FeBr_3$ como catalizador, es otra reacción de sustitución:



[25.12]

En una reacción similar, llamada *reacción de Friedel-Crafts*, se sustituyen grupos alquilo en un anillo aromático mediante la reacción de un halogenuro de alquilo con un compuesto aromático en presencia de $AlCl_3$ como catalizador:



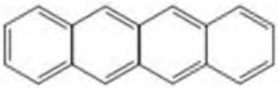
[25.13]

PIÉNSELO UN POCO

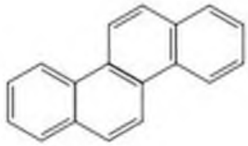
Cuando el naftaleno reacciona con ácido nítrico y ácido sulfúrico, se forman dos compuestos que contienen un grupo nitro. Dibuje las estructuras de estos dos compuestos.

La química y la vida HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)

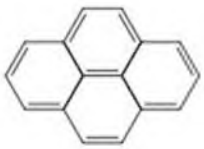
Si revisa la lista de los principales contaminantes según la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos, verá que los "HAP" se encuentran entre los primeros 25. Los HAP son "hidrocarburos aromáticos policíclicos", un término que se refiere a un tipo completo de moléculas cuyas estructuras son anillos fusionados de benceno, como el naftaleno y el antraceno (Figura 25.13). Tradicionalmente las moléculas con tres o más anillos fusionados de benceno se consideran HAP; a continuación mostramos algunos ejemplos.



Tetraceno

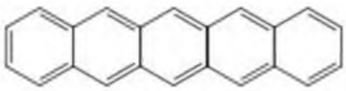


Criseno



Pireno

Benzo[a]pireno



Pentaceno

Coroneno

Observará que sólo mostramos una estructura de resonancia representativa de cada molécula y que todas estas moléculas se parecen al grafito. ∞∞ (Sección 11.8) Los HAP se encuentran en el carbón de hulla y el alquitrán, y se presentan como productos secundarios de la combustión de compuestos que contienen carbono. Por lo tanto, los HAP pueden encontrarse como partículas suspendidas en el aire, agua y adsorbidas en los sedimentos y en el suelo. Como podría esperar, son relativamente insolubles en agua; entre más grande es la molécula, es menos soluble en agua, pero más soluble en grasas. Muchos HAP son carcinógenos, lo que significa que son conocidos por ocasionar cáncer. El benzo[a]pireno fue el primer carcinógeno químico descubierto; es uno de los muchos componentes del humo del cigarro.

A pesar de la toxicidad de los PAH, existe un gran interés científico en sus propiedades electrónicas. El tetraceno y el pentaceno son lo suficientemente grandes para hacer que sus electrones π deslocalizados proporcionen una alta conductividad en el plano de los anillos, pero estas moléculas también son tan pequeñas que son químicamente más fáciles de manejar, comparadas con los HAP más grandes. El tetraceno es amarillo y el pentaceno es azul oscuro, debido a sus sistemas electrónicos π deslocalizados. ∞∞ (Sección 9.6) El pentaceno se está analizando como un componente en los transistores de película delgada y en los dispositivos de conversión de energía solar. ∞∞ (Sección 12.3)

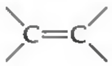
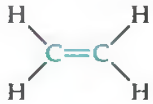
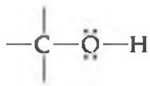
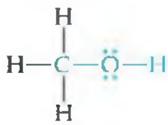
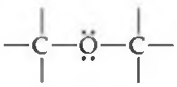
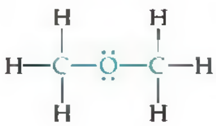
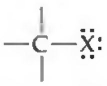
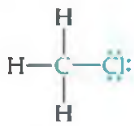
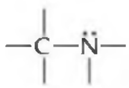
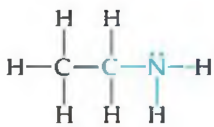
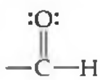
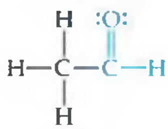
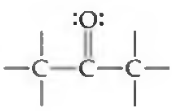
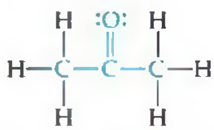
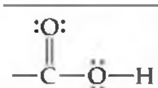
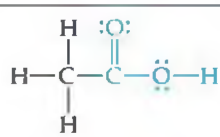
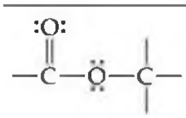
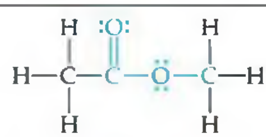
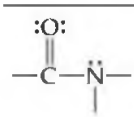
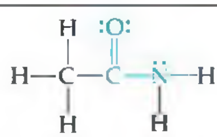
25.4 GRUPOS ORGÁNICOS FUNCIONALES

La reactividad de los compuestos orgánicos se puede atribuir a átomos particulares o grupos de átomos dentro de las moléculas. Al sitio de reactividad de una molécula orgánica se le llama *grupo funcional* debido a que controla la manera en que la molécula se comporta o funciona. ∞∞ (Sección 25.1) Como ya hemos visto, la presencia de los enlaces dobles C═C o de los enlaces triples C≡C en un hidrocarburo aumenta de manera muy marcada su reactividad. Además, estos grupos funcionales experimentan cada uno reacciones características. Con frecuencia cada tipo de grupo funcional distinto experimenta el mismo tipo de reacciones en cada molécula, sin importar el tamaño y la complejidad de la molécula. De esta manera, la química de una molécula orgánica por lo general se determina en gran medida mediante los grupos funcionales que contiene.

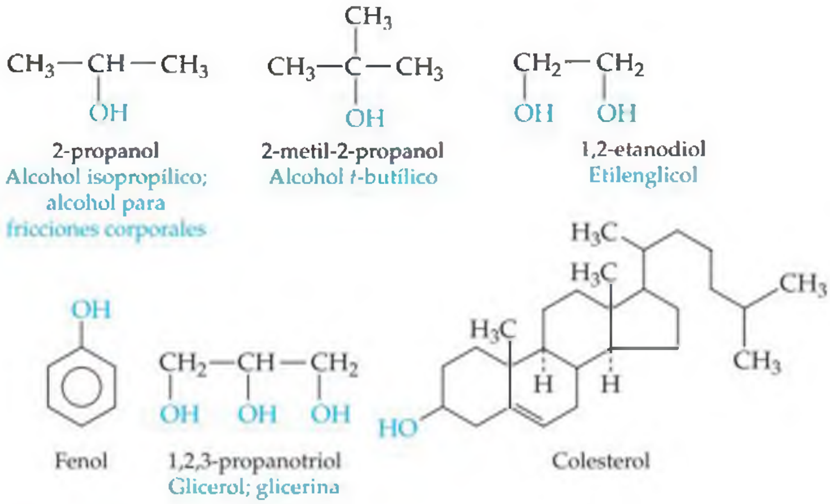
La tabla 25.4 ▶ presenta los grupos funcionales más comunes y aparecen ejemplos de cada uno. Observe que además de los enlaces dobles C ═ C o los enlaces triples C≡C, existen muchos grupos funcionales que contienen otros elementos además de C y H. Muchos de los grupos funcionales contienen otros no metales como el O y el N.

Es posible imaginar a las moléculas orgánicas compuestas por grupos funcionales enlazados a uno o más grupos alquilo. Los grupos alquilo, que están formados por enlaces sencillos C—C y C—H, son las porciones menos reactivas de las moléculas orgánicas. Para describir las características generales de los compuestos orgánicos, con frecuencia los químicos utilizan la designación R para representar cualquier grupo alquilo: metilo, etilo, propilo, y así sucesivamente. Por ejemplo los alcanos, los cuales no contienen grupos funcionales, se representan como R—H. Los alcoholes, los cuales contienen el grupo funcional —OH o alcohol, se representan como R—OH. Si están presentes dos o más grupos alquilo diferentes en una

TABLA 25.4 ■ Grupos funcionales comunes en compuestos orgánicos

Grupo funcional	Tipo de compuesto	Sufijo o prefijo	Ejemplo	Nombre sistemático (nombre común)
	Alqueno	*-eno*		Eteno (Etileno)
	Alquino	*-ino*		Etino (Acetileno)
	Alcohol	*-ol*		Metanol (Alcohol etílico)
	Éter	*éter*		Éter dimetílico
 (X = halógeno)	Haloalcano	*halo-*		Clorometano (Cloruro de metilo)
	Amina	*-amina*		Etilamina
	Aldehído	*-al*		Etanal (Acetaldehído)
	Cetona	*-ona*		Propanona (Acetona)
	Ácido carboxílico	*-ácido ico*		Ácido etanóico (Ácido acético)
	Éster	*-ato*		Etanoato de metilo (Acetato de metilo)
	Amida	*-amida*		Etanamida (Acetamida)

molécula, las designaremos como R, R′, R″, y así sucesivamente. En esta sección se examinan la estructura y las propiedades químicas de dos grupos funcionales, alcoholes y éteres. Posteriormente en esta sección se considerarán algunos grupos funcionales adicionales que contienen enlaces C═O.



▲ **Figura 25.14 Fórmulas estructurales de seis alcoholes importantes.** Los nombres comunes aparecen en azul.

Alcoholes

Los **alcoholes** son derivados de los hidrocarburos en los cuales uno o más hidrógenos de un hidrocarburo precursor son reemplazados por un *hidroxilo* o un grupo funcional *alcohol*, —OH. La figura 25.14 ◄ muestra las fórmulas estructurales y los nombres de diversos alcoholes. Observe que el nombre de un alcohol termina con -*ol*. Los alcoholes sencillos se nombran mediante el cambio de la última letra en el nombre del alcano correspondiente con -*ol*, por ejemplo, el etan*o* se convierte en etan*ol*. En donde sea necesario, la ubicación del grupo OH se designa mediante un prefijo numérico apropiado que indica el número de átomo de carbono que tiene el grupo OH, como aparece en muchos de los ejemplos de la figura 25.14.

El enlace O—H es polar, de manera que los alcoholes son mucho más solubles en disolventes polares como el agua que con los hidrocarburos. El grupo funcional —OH puede también participar en el enlace por puente de hidrógeno. Como resultado, los puntos de ebullición de los alcoholes son mucho más altos que aquellos de sus alcanos precursores.

La figura 25.15 ◄ muestra varios productos comerciales comunes que constan por completo o en gran parte de un alcohol orgánico. Considere ahora la manera en que se forman y se utilizan algunos de los alcoholes más importantes.

El alcohol más sencillo, el metanol (alcohol metílico), tiene muchos usos industriales y se produce a gran escala. El monóxido de carbono y el hidrógeno se calientan juntos bajo presión en presencia de un catalizador de óxido metálico:

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow[400\,°C]{200-300\text{ atm}} CH_3OH(g) \qquad [25.14]$$

Debido a que el metanol tiene un alto grado de índice de octano como combustible para automóviles, se utiliza como un aditivo para gasolina y como combustible por sí mismo.

El etanol (alcohol etílico, C_2H_5OH) es un producto de la fermentación de carbohidratos tales como azúcar y almidón. En la ausencia de aire, las células de levadura convierten los carbohidratos en una mezcla de etanol y CO_2, como aparece en la ecuación 25.15. En el proceso, la levadura deriva la energía necesaria para su crecimiento.

$$C_6H_{12}O_6(ac) \xrightarrow{\text{levadura}} 2\,C_2H_5OH(ac) + 2\,CO_2(g) \qquad [25.15]$$

La reacción se lleva a cabo bajo condiciones cuidadosamente controladas para producir cerveza, vino y otras bebidas en las cuales el etanol es el componente activo.

▲ **Figura 25.15 Alcoholes comunes.** Muchos de los productos utilizados a diario (desde alcohol para fricciones y pastillas para la garganta, hasta aerosoles para el cabello y anticongelantes) están compuestos completa o principalmente de alcoholes.

Se conocen muchos alcoholes polihidroxilados (aquellos que contienen más de un grupo OH). El más sencillo de ellos es el 1,2-etanodiol (etilenglicol, $HOCH_2CH_2OH$). Esta sustancia es el componente principal en los anticongelantes automotrices. Otro alcohol común polihidroxilado es el 1,2,3-propanotriol [glicerina, $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$)]. Es un líquido viscoso que se disuelve con facilidad en el agua y se utiliza mucho como suavizante de la piel en preparaciones cosméticas. Se utiliza también en alimentos y caramelos para mantenerlos húmedos.

El fenol es el compuesto más sencillo con un grupo OH unido a un anillo aromático. Uno de los efectos más impactantes del grupo aromático es la acidez mucho mayor del grupo OH. El fenol es aproximadamente 1 millón de veces más ácido en agua que en un alcohol no aromático representativo como el etanol. Aún así, no es un ácido muy fuerte ($K_a = 1.3 \times 10^{-10}$). El fenol se utiliza en la industria para fabricar diversos tipos de plásticos y tintes. También se utiliza como un anestésico local en muchos aerosoles para el dolor de garganta.

El colesterol, que aparece en la figura 25.14, es un alcohol bioquímicamente importante. El grupo OH forma tan sólo un pequeño componente de esta gran molécula, de manera que el colesterol es sólo ligeramente disoluble en agua (0.26 g por 100 mL de H_2O). El colesterol es un componente normal en nuestros cuerpos; sin embargo, cuando está presente en cantidades excesivas se puede precipitar de

una disolución. Se precipita en la vesícula biliar para formar protuberancias cristalinas llamadas *cálculos biliares*. Se puede precipitar también sobre las paredes de las venas y las arterias y de esta manera contribuir a la presión alta y otros problemas cardiovasculares. La cantidad de colesterol en nuestra sangre está determinada no sólo por el colesterol que ingerimos, sino además por el tipo y cantidad de nuestra dieta. Existe evidencia de que la ingesta excesiva de calorías induce al cuerpo a sintetizar demasiado colesterol.

Éteres

A los compuestos en donde dos grupos de hidrocarburos se enlazan a un oxígeno se les llama **éteres**. Los éteres se pueden formar a partir de dos moléculas de alcohol mediante la separación de una molécula de agua. La reacción se cataliza mediante ácido sulfúrico, el cual absorbe agua para eliminarla del sistema:

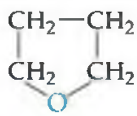
$$CH_3CH_2{-}OH + H{-}OCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3 + H_2O \qquad [25.16]$$

Una reacción en la cual el agua se separa de dos sustancias se llama *reacción de condensación*. (Secciones 12.4 y 22.8)

Los éteres se utilizan como disolventes. Tanto el éter dietílico como el éter cíclico tetrahidrofurano son disolventes comunes para las reacciones orgánicas:

$$CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3$$

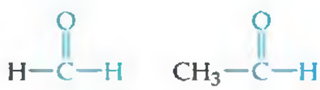
Éter dietílico



Tetrahidrofurano (THF)

Aldehídos y cetonas

Varios de los grupos funcionales incluidos en la tabla 25.4 contienen un enlace C═O. Este grupo de átomos en particular se llama **grupo carbonilo**. El grupo carbonilo, en conjunto con los átomos que están unidos al carbono del grupo carbonilo, define varios grupos funcionales importantes que se consideran en esta sección. En los **aldehídos** el grupo carbonilo tiene al menos un átomo de hidrógeno unido a él, como en los siguientes ejemplos:



Metanal
Formaldehído

Etanal
Acetaldehído

En las **cetonas** el grupo carbonilo se encuentra en el interior de una cadena de carbonos y por lo tanto está flanqueado por átomos de carbono:

Propanona
Acetona

2-butanona
Metiletilcetona

Los aldehídos y las cetonas se pueden preparar mediante la oxidación de los alcoholes cuidadosamente controlada. Es muy fácil oxidar los alcoholes. La oxidación completa da como resultado la formación de CO_2 y H_2O, como en la combustión de metanol:

$$CH_3OH(g) + \tfrac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

La oxidación parcial controlada para formar otras sustancias orgánicas, como los aldehídos y las cetonas, se lleva a cabo mediante el uso de diversos agentes oxidantes como el aire, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozono (O_3) y dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

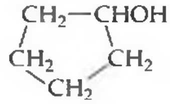
(a)

(b)

▲ **Figura 25.16 Ácidos carboxílicos y ésteres de uso diario.** (a) Las espinacas y algunos limpiadores contienen ácido oxálico; el vinagre contiene ácido acético; la vitamina C es ácido ascórbico; las frutas cítricas contienen ácido cítrico y la aspirina es ácido acetilsalicílico (que es tanto un ácido como un éster). (b) Muchas lociones de protección solar contienen el éster benzocaína; ciertos removedores de barniz para las uñas contienen acetato de etilo; los aceites vegetales son también ésteres.

PIÉNSELO UN POCO

Escriba la fórmula condensada para la cetona que resultaría de la oxidación parcial de este alcohol.



Muchos compuestos que se encuentran en la naturaleza poseen un grupo funcional aldehído o cetona. Los saborizantes de vainilla y canela son aldehídos de origen natural. Dos isómeros de las cetonas carvona y alcanfor imparten los sabores característicos de las hojas de menta y de las semillas de alcaravea (carvi).

Las cetonas son menos reactivas que los aldehídos y se utilizan de manera extensa como disolventes. La acetona, que hierve a 56 °C, es la cetona que se utiliza más. El grupo funcional carbonilo imparte polaridad al disolvente. La acetona es completamente miscible con agua, sin embargo, disuelve un amplio número de sustancias orgánicas. La 2-butanona ($CH_3COCH_2CH_3$), el cual hierve a 80 °C, también se utiliza en la industria como disolvente.

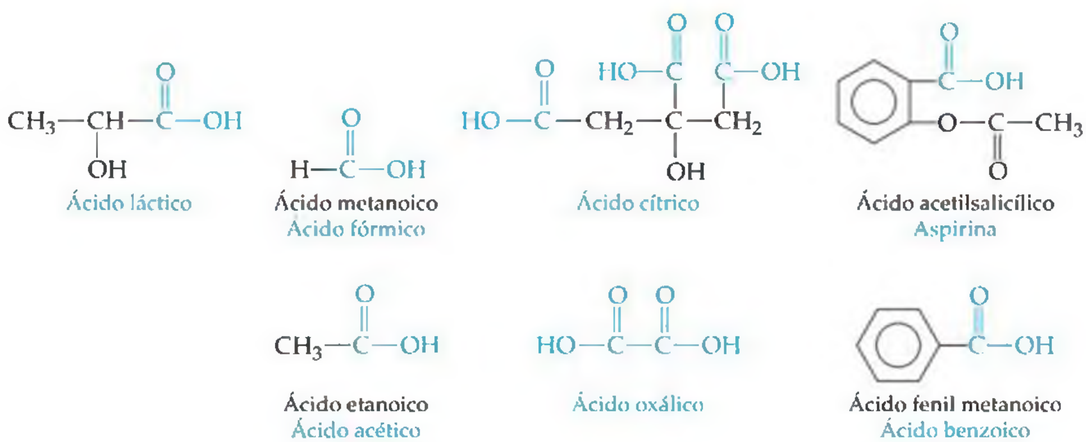
Ácidos carboxílicos y ésteres

En las secciones 4.3 y 16.10 se explicaron los ácidos carboxílicos. Los **ácidos carboxílicos** contienen al grupo funcional *carboxilo*, el que con frecuencia se escribe como COOH. Estos ácidos débiles se encuentran mucho en la naturaleza y son comunes en los productos del consumidor [figura 25.16(a) ◀]. También son importantes en la manufactura de polímeros utilizados para hacer fibras, películas y pinturas. La figura 25.17 ▼ muestra las fórmulas de diversos ácidos carboxílicos. Observe que el ácido oxálico y el ácido cítrico contienen dos y tres grupos carboxilo, respectivamente. Los nombres comunes de muchos ácidos carboxílicos están basados en sus orígenes históricos. Por ejemplo, el ácido fórmico se preparó primero mediante la extracción a partir de las hormigas; su nombre se deriva a partir de la palabra en Latín *formica*, lo que significa "hormiga".

Los ácidos carboxílicos se pueden producir mediante la oxidación de alcoholes en los cuales el grupo OH se une a un grupo CH_2, como etanol o propanol. Bajo las condiciones apropiadas se puede aislar el aldehído correspondiente como el primer producto de la oxidación. Estas transformaciones para el etanol aparecen en las siguientes ecuaciones, en las cuales (O) representa un oxidante que puede proporcionar átomos de oxígeno:

$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3CH_2OH} + (O) \longrightarrow \underset{\text{Acetaldehído}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H} + H_2O \qquad [25.17]$$

▶ **Figura 25.17 Fórmulas estructurales de ácidos carboxílicos comunes.** Los nombres IUPAC están escritos en color negro para los ácidos monocarboxílicos, pero por lo general se les conoce por su nombre común (en color azul).



$$\underset{\text{Acetaldehído}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H} + (O) \longrightarrow \underset{\text{Ácido acético}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH} \qquad [25.18]$$

La oxidación del etanol a ácido acético provocada por el aire, es la causa de que los vinos se tornen agrios, y se conviertan en vinagre.

El ácido acético se puede producir también mediante la reacción de metanol con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de rodio:

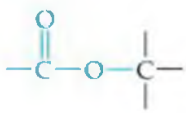
$$CH_3OH + CO \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \qquad [25.19]$$

En efecto, en esta reacción involucra la inserción de una molécula de monóxido de carbono entre los grupos CH_3 y OH. Una reacción de este tipo se llama *carbonilación*.

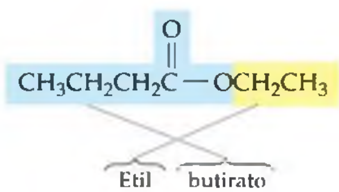
Los ácidos carboxílicos pueden experimentar reacciones de condensación con alcoholes para formar **ésteres**:

$$\underset{\text{Ácido acético}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + \underset{\text{Etanol}}{HO-CH_2CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Acetato de etilo}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3} + H_2O \qquad [25.20]$$

Los ésteres son compuestos en los cuales el átomo de H de un ácido carboxílico se reemplaza por un grupo que contiene carbono:



La figura 25.16(b) muestra algunos ésteres comunes que se nombran utilizando primero el grupo a partir del cual se deriva el ácido y luego el grupo a partir del cual se deriva el alcohol. Por ejemplo en el éster que se presenta a continuación el nombre es butirato de etilo (y se escribe la fórmula de manera inversa):



Los ésteres son por lo general de olor muy agradable. En su mayoría son responsables de los agradables aromas de la fruta. Por ejemplo, el acetato de pentilo ($CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), es responsable del olor de los plátanos.

Cuando los ésteres se tratan con un ácido o una base en una disolución acuosa, se hidrolizan; es decir, la molécula se separa en sus componentes alcohol y ácido:

$$\underset{\text{Propionato de metilo}}{CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3} + Na^+ + OH^- \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Propionato de sodio}}{CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-} + Na^+ + \underset{\text{Metanol}}{CH_3OH} \qquad [25.21]$$

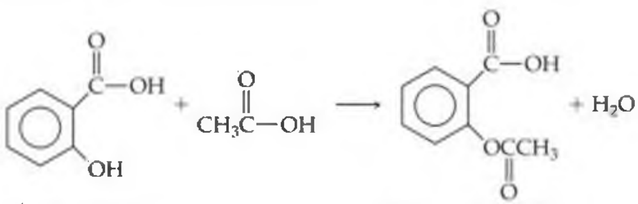
En este ejemplo, la hidrólisis se lleva a cabo en un medio básico. Los productos de la reacción son las sales de sodio del ácido carboxílico y el alcohol.

La química en acción RETRATO DE UN PRODUCTO QUÍMICO ORGÁNICO

Algunos otros productos químicos se han asociado con la historia de la humanidad por tanto tiempo como lo ha hecho el ácido acético. Es el componente principal del vinagre, formado por la oxidación del alcohol etílico en disoluciones diluidas formadas por los jugos de frutas. La oxidación de alcohol etílico, que es el proceso responsable de la putrefacción del vino y de la sidra, es apoyado por las bacterias. Cuando dichas disoluciones "echadas a perder" se destilan, el resultado es el vinagre, una disolución de ácido acético (4-8%).

Una destilación fraccionada más completa del vinagre puede producir ácido acético casi puro (un líquido claro, incoloro que hierve a 118 °C y se congela a 16.7 °C). Debido a que el ácido acético se solidifica cuando se almacena a temperaturas no muy por debajo de la temperatura ambiente, surgió el término "ácido acético glacial" para aplicarlo al ácido acético puro o casi puro. Aunque el vinagre es relativamente inofensivo y es una disolución muy común utilizada en la cocina y en la limpieza, el ácido acético puro es muy corrosivo y es capaz de provocar quemaduras severas. Le sorprendería saber que el ácido acético puro también es inflamable.

El ácido acético es un producto químico industrial muy importante. En Estados Unidos se producen cada año más de 3×10^9 kg, ya sea mediante el proceso que aparece en la ecuación 25.19 o mediante un proceso similar. Los usos más importantes son para la formación de ésteres de acetato, como aparece en la ecuación 25.20. Por ejemplo, la aspirina (ácido acetilsalicílico) se forma mediante la reacción del ácido acético con ácido salicílico, el cual tiene también un grupo hidroxilo unido al anillo de benceno:



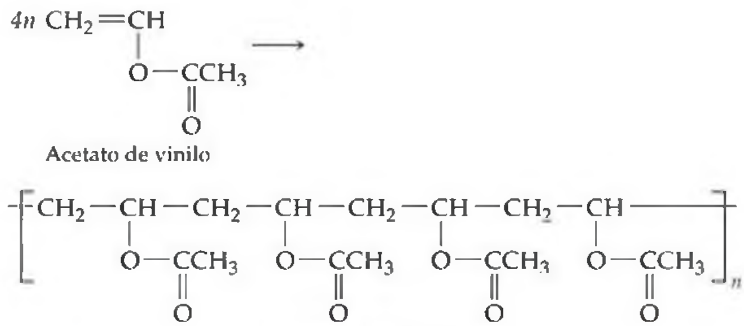
Ácido salicílico   Ácido acetilsalicílico

Observe que esto es una reacción de condensación, en la cual el agua se separa. La clave a esta reacción es que el grupo OH en el anillo de benceno experimenta la reacción de condensación más rápido que el grupo OH del ácido carboxílico. Como veremos más adelante en este capítulo, la celulosa, que se encuentra en el algodón y

▲ **Figura 25.18 Fibra de acetato de celulosa.**
La prenda azul, hecha a partir de fibra de acetato de celulosa, tiene una textura sedosa y brillante comparada con la prenda blanca hecha de fibra sencilla de algodón.

en la madera, es un material polimérico que contiene múltiples grupos hidroxilo. La reacción de condensación de la celulosa con ácido acético produce acetato de celulosa, el cual tiene muchos usos. Por mencionar sólo un uso, cuando se teje en las fibras, el acetato de celulosa forma material similar al rayón (Figura 25.18▲).

La reacción del ácido acético con el alcohol vinílico produce acetato de vinilo. Cuando el acetato de vinilo se polimeriza, el producto es acetato de polivinilo, el cual se utiliza en pinturas de latex a base de agua y en pegamentos para papel y madera:



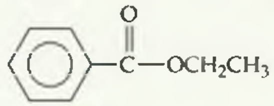
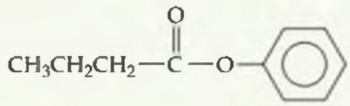
Ejercicios relacionados: 25.49, 25.30.

◀ **Figura 25.19 Saponificación.**
La saponificación de las grasas y de los aceites se ha utilizado mucho para fabricar jabón. La ilustración muestra una etapa en el proceso rústico de fabricación de jabón.

La hidrólisis de un éster en presencia de una base se llama **saponificación**, un término que proviene de la palabra latina que significa jabón (*sapon*). Los ésteres presentes en la naturaleza incluyen grasas y aceites. En el proceso de fabricación del jabón la grasa animal o el aceite vegetal se calienta junto con una base fuerte, por lo general NaOH. El jabón resultante consta de una mezcla de sales de sodio de ácidos carboxílicos de cadena larga (llamados ácidos grasos), los cuales se forman durante la reacción de saponificación (Figura 25.19◀).

EJERCICIO RESUELTO 25.6 | **Nomenclatura de ésteres y predicción de los productos de la hidrólisis**

En una disolución acuosa básica, los ésteres reaccionan con el ion hidroxido para formar la sal del ácido carboxilo y el alcohol a partir del cual se constituye el éster. Nombre cada uno de los siguientes ésteres, e indique los productos de su reacción con una base acuosa.

(a)  (b) 

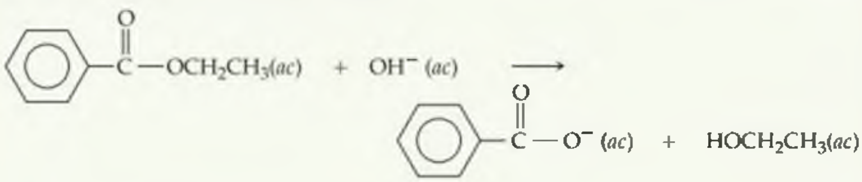
SOLUCIÓN

Análisis: Se dan dos ésteres y se pide que se les nombre y se prediga los productos que se forman cuando experimentan hidrólisis (separación en un alcohol y ion carboxilato) en una disolución básica.

Estrategia: Los ésteres se forman por la reacción de condensación entre un alcohol y un ácido carboxílico. Para nombrar a un éster, es necesario analizar su estructura y determinar las identidades del alcohol y del ácido a partir del cual se forma. Es posible identificar el alcohol mediante la adición de un OH al grupo alquilo unido al átomo de O del grupo carboxilo (COO). Es posible identificar el ácido mediante la adición de un grupo H al átomo de O en el grupo carboxilo. Aprendimos que la primera parte del nombre de un éster indica la porción del ácido y la segunda indica la porción del alcohol. El nombre se conforma con la manera en que el éster experimenta hidrólisis en una base, y reacciona con la base para formar un alcohol y un anión carboxilato.

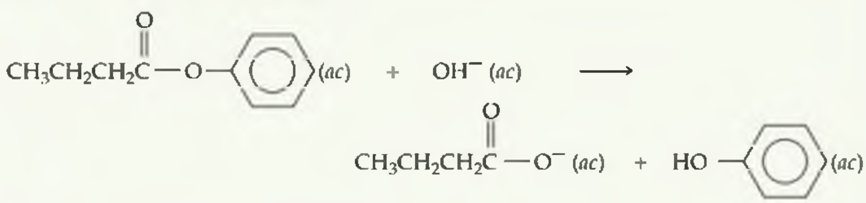
Resolución:

(a) Este éster se deriva a partir del etanol (CH_3CH_2OH) y ácido benzoico (C_6H_5COOH). Por lo tanto su nombre es benzoato de etilo. La ecuación neta iónica para la reacción del benzoato de etilo con el ion hidróxido es



Los productos son el ion benzoato y el etanol.

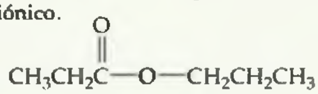
(b) Este éster se deriva del fenol (C_6H_5OH) y ácido butanoico (por lo general llamado ácido butírico) ($CH_3CH_2CH_2COOH$). El residuo del fenol se llama grupo fenilo. Por lo tanto el éster se llama butirato de fenilo. La ecuación iónica neta para la reacción del butirato de fenilo con el ion hidróxido es



Los productos son ion butirato y fenol.

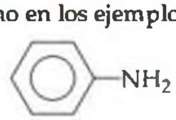
EJERCICIO DE PRÁCTICA

Escriba la fórmula estructural para el éster que se forma a partir de alcohol propílico y ácido propiónico.

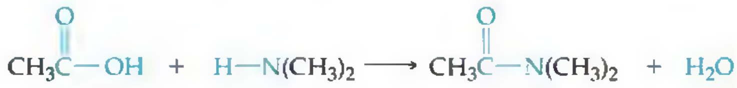
Respuesta: 

Aminas y amidas

Las *aminas* son bases orgánicas. (Sección 16.7) Tienen la fórmula general R_3N, donde R puede ser H o un grupo hidrocarburo, como en los ejemplos siguientes:

$CH_3CH_2NH_2$	$(CH_3)_3N$	
Etilamina	Trimetilamina	Fenilamina Anilina

Las aminas que contienen un hidrógeno enlazado al nitrógeno pueden experimentar reacciones de condensación con ácidos carboxílicos para formar **amidas**:



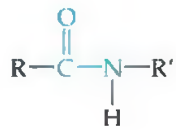
[25.22]

Es posible considerar que el grupo funcional amida se deriva a partir de un ácido carboxílico con un grupo NR_2 que reemplaza al OH del ácido, como en estos ejemplos adicionales:

Etanamida — Acetamida

Fenilmetanamida — Benzamida

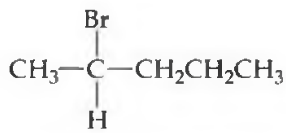
El enlace amida



donde R y R′ son grupos orgánicos, es el grupo funcional clave en las estructuras de las proteínas, como veremos en la sección 25.7.

25.5 QUIRALIDAD EN QUÍMICA ORGÁNICA

Una molécula que posee una imagen especular con la que no se puede superponer se denomina **quiral** (del griego *cheir*, "mano"). ∞ (Sección 24.4) *Los compuestos que contienen átomos de carbono unidos a cuatro grupos distintos son inherentemente quirales.* Al átomo de carbono unido a cuatro diferentes grupos se le conoce como *centro quiral*. Por ejemplo, la fórmula estructural del 2-bromopentano es



▲ **Figura 25.20 Las dos formas enantioméricas del 2-bromopentano.** Los isómeros que son imágenes especulares no son superponibles entre sí.

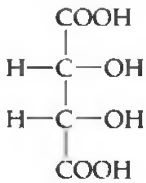
Los cuatro grupos unidos al segundo carbono son diferentes, lo que hace a ese carbono un centro quiral. La figura 25.20 ◄ ilustra las dos imágenes especulares no superponibles de esta molécula. Si imaginamos mover la molécula de la izquierda hacia la derecha y voltearla de cualquier forma posible, concluirá que no puede superponerla sobre la molécula de la derecha. Las imágenes especulares no superponibles se conocen como isómeros ópticos o *enantiómeros*. ∞ (Sección 24.4) Los químicos orgánicos utilizan las notaciones *R* y *S* para diferenciar las dos formas. No tenemos que ahondar en las reglas para decidir la notación.

Los enantiómeros, como las dos formas del 2-bromopentano que aparecen en la figura 25.20, tienen propiedades físicas idénticas, como puntos de fusión y ebullición, y propiedades químicas idénticas cuando reaccionan con reactivos no quirales. Sólo en un ambiente quiral muestran comportamientos distintos. Una de las propiedades más interesantes de las sustancias quirales es que sus disoluciones pueden rotar el plano de la luz polarizada, como explicamos en la sección 24.4.

La quiralidad es muy común en las sustancias orgánicas. Sin embargo, no se observa con frecuencia, ya que cuando se sintetiza una sustancia quiral en una reacción química típica, se forman las dos especies enantioméricas exactamente en la misma cantidad. La mezcla resultante de los isómeros se conoce como mezcla *racémica*.

Una mezcla racémica de enantiómeros no rota el plano de la luz polarizada debido a que las dos formas hacen que la luz gire en la misma medida en sentidos opuestos. ∞∞ (Sección 24.4)

Las sustancias presentes en la naturaleza con frecuencia se encuentran como un solo enantiómero. Un ejemplo es el ácido tartárico, el cual tiene la fórmula estructural*



Este compuesto no tiene uno, sino dos centros quirales. Los dos átomos internos de carbono están unidos a cuatro grupos diferentes. El ácido tartárico se encuentra en la naturaleza como ácido libre o como una sal de calcio o potasio, en extractos de fruta y en especial en forma de cristales que se depositan durante la fermentación del vino. La forma presente en la naturaleza es ópticamente activa en disolución. El ácido tartárico es representativo; muchas moléculas de importancia biológica son quirales. En la sección 25.7 analizaremos los aminoácidos, los cuales son quirales (excepto la glicina) y se encuentran en la naturaleza como uno solo de los enantiómeros.

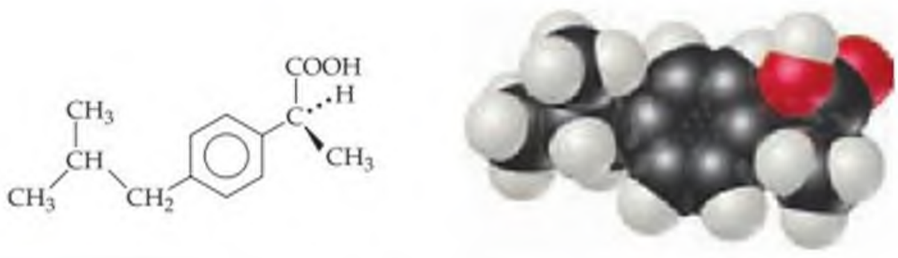
Muchos medicamentos de importancia para la medicina humana son sustancias quirales. Cuando un medicamento se administra como una mezcla racémica, con frecuencia sucede que sólo uno de los enantiómeros tiene resultados benéficos. El otro resulta casi o totalmente inerte, o puede incluso tener un efecto dañino. Por esta razón, en los últimos años se ha prestado mucha atención a los métodos para sintetizar el enantiómero deseado de los medicamentos quirales. La síntesis de sólo un enantiómero de una sustancia quiral puede ser muy difícil y costoso, pero las ventajas bien valen el esfuerzo. Las ventas mundiales de medicamentos de un solo enantiómero superan los 125 mil millones de dólares anualmente! Como un ejemplo del comportamiento diferente de los enantiómeros, el medicamento (*R*)-albuterol (Figura 25.21 ▸) es un broncodilatador efectivo que se utiliza para aliviar los síntomas del asma. El enantiómero (*S*)-albuterol no sólo es ineficaz como broncodilatador, sino que en realidad contrarresta los efectos del (*R*)-albuterol. Como otro ejemplo, el analgésico no esteroidal ibuprofeno (comercializado bajo las marcas Advil™, Motrin™ y Nuprin™) es una molécula quiral que en general se vende como la mezcla racémica. Sin embargo, una preparación que contenga sólo el enantiómero más activo, (*S*)-ibuprofeno (Figura 25.22 ▾), alivia el dolor y reduce la inflamación más rápido que la mezcla racémica. Por esta razón, la versión quiral del fármaco podría con el tiempo reemplazar a la mezcla racémica.

(*R*)-Albuterol

▲ **Figura 25.21 (*R*)-Albuterol.** Este compuesto, el cual actúa como broncodilatador en pacientes con asma, es uno de los miembros de un par de isómeros ópticos. El otro miembro, (*S*)-albuterol, no tiene el mismo efecto fisiológico.

PIÉNSELO UN POCO

¿Cuáles son los requerimientos de los cuatro grupos unidos a un átomo de carbono para que éste sea un centro quiral?



▲ **Figura 25.22 (*S*)-Ibuprofeno.** Para aliviar el dolor y reducir la inflamación, la capacidad de este enantiómero supera en gran medida la del isómero (R).

Luis Pasteur descubrió la quiralidad mientras estudiaba muestras cristalinas de sales de ácido tartárico.

25.6 INTRODUCCIÓN A LA BIOQUÍMICA

Los diversos tipos de grupos funcionales orgánicos que explicamos en la sección 25.4 generan una gran variedad de moléculas con reactividades químicas muy específicas. En ningún otro campo es tan evidente esta especificidad como en el de la *bioquímica*, la química de los organismos vivos.

Antes de que expliquemos las moléculas bioquímicas, podemos hacer algunas observaciones generales. Como veremos, muchas moléculas de importancia biológica son muy grandes. La síntesis de estas moléculas es un aspecto notable de la bioquímica, que impone grandes demandas en los sistemas químicos de los organismos vivos. Los organismos forman biomoléculas a partir de sustancias mucho más pequeñas y sencillas que están disponibles fácilmente en la biosfera. La síntesis de moléculas grandes requiere energía, ya que la mayoría de las reacciones son endotérmicas. La fuente última de esta energía es el Sol. Los mamíferos y otros animales en esencia no tienen capacidad para utilizar directamente la energía solar, en cambio, dependen de la fotosíntesis de las plantas para proveer la mayor parte de sus necesidades energéticas. ∞ (Sección 24.2)

Además de necesitar grandes cantidades de energía, los organismos vivos son muy organizados. La complejidad de todas las sustancias que forman incluso los organismos unicelulares más sencillos y las relaciones entre todos los diversos procesos químicos que ocurren son en verdad sorprendentes. En términos de termodinámica este alto grado de organización significa que la entropía de los sistemas vivos es mucho menor que la entropía de la mezcla aleatoria de materias primas con las que se forman los sistemas. Por lo tanto, los sistemas vivos deben trabajar continuamente en contra de la tendencia espontánea a aumentar de entropía, que es una característica de todos los sistemas organizados. El mantenimiento de un alto grado de orden impone requerimientos adicionales de energía en los organismos (tal vez desee repasar la segunda ley de la termodinámica, la cual explicamos en la sección 19.3 y en el recuadro de "La química y la vida" de esa sección).

Le hemos presentado algunas aplicaciones bioquímicas importantes de los conceptos químicos fundamentales en los ensayos de "La química y la vida" que aparecen a lo largo de este libro. En la lista del contenido de este libro incluye un resumen completo de los tema que se abordan y su ubicación en el texto. El resto de este capítulo se propone que sea sólo una breve introducción a otros aspectos de la bioquímica. Sin embargo, verá que surgen algunos patrones. Por ejemplo, la formación de los enlaces por puente de hidrógeno, ∞ (Sección 11.2) son críticos para las funciones de muchos sistemas bioquímicos, y la geometría de las moléculas puede regir su importancia y actividad biológica. Muchas de las moléculas grandes de los sistemas vivos son polímeros (Sección 12.6) de moléculas mucho más pequeñas. Estos **biopolímeros** se clasifican en tres grandes categorías: proteínas, polisacáridos (carbohidratos) y ácidos nucleicos. Los lípidos forman otro tipo común de moléculas en los sistemas vivos, pero en general son moléculas grandes, no biopolímeros.

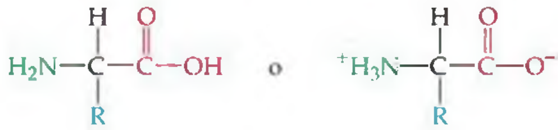
25.7 PROTEÍNAS

Las **proteínas** son sustancias macromoleculares presentes en todas las células vivas. Aproximadamente el 50% del peso seco de nuestro cuerpo es proteína. Las proteínas funcionan como los componentes estructurales principales en los tejidos animales; son parte fundamental de la piel, uñas, cartílagos y músculos. Otras proteínas catalizan reacciones, transportan oxígeno, actúan como hormonas para regular procesos corporales específicos y realizan otras funciones. Cualquiera que sea su función, todas las proteínas son químicamente similares, están compuestas por los mismas unidades básicas estructurales, llamadas **aminoácidos**.

Aminoácidos

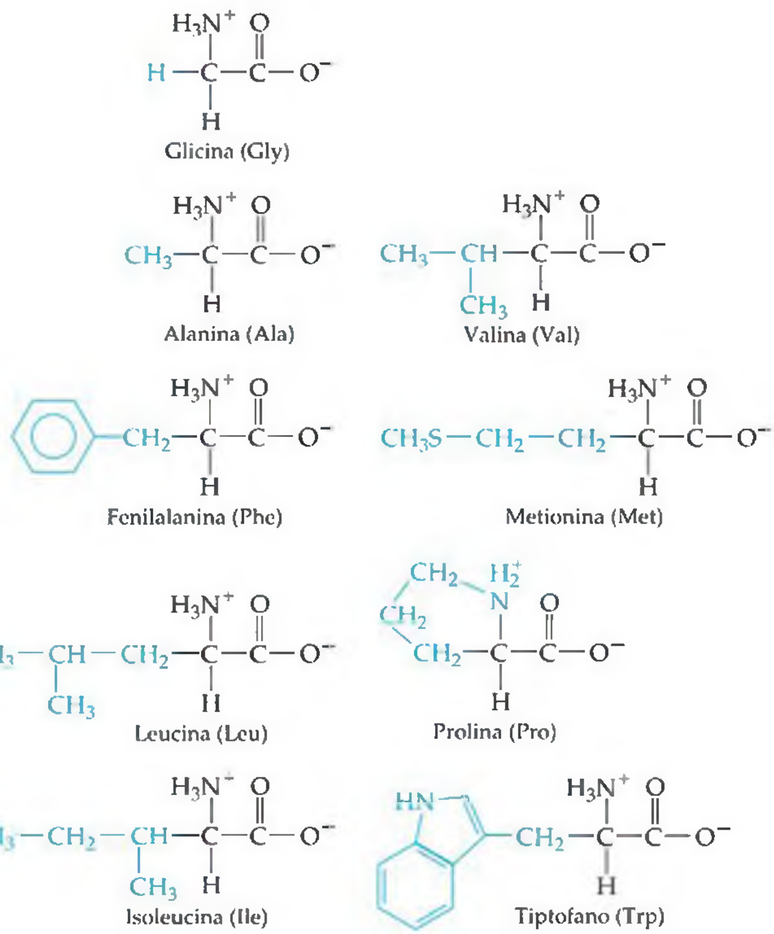
Las unidades básicas estructurales de todas las proteínas son los α-aminoácidos, los cuales son sustancias en las que el grupo amino se localiza en el átomo de carbono inmediatamente adyacente al grupo ácido carboxílico. Por lo tanto, siempre hay un

átomo de carbono entre el grupo amino y el grupo ácido carboxílico. La fórmula general de un α-aminoácido se representa de las siguientes formas:



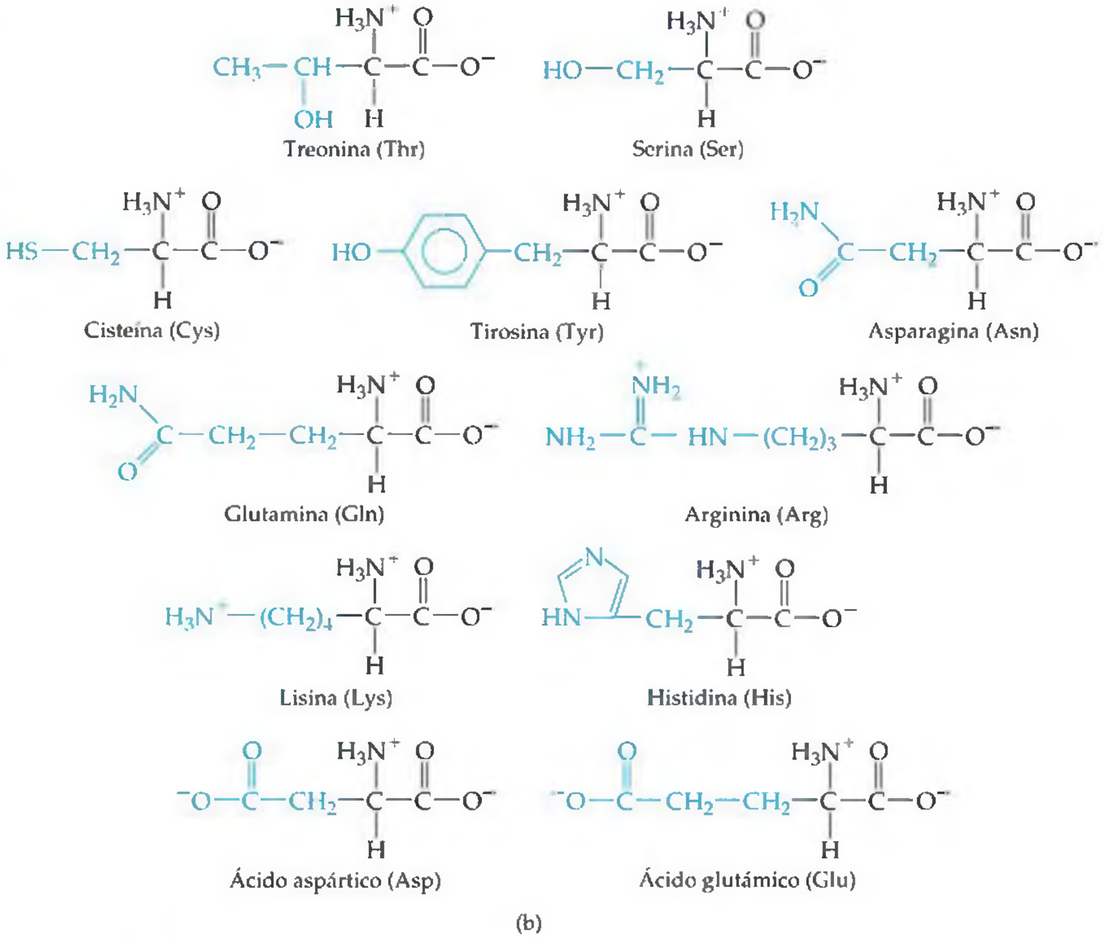
La forma doblemente ionizada, llamada zwitterion (ion dipolo), en general predomina en valores casi neutros de pH. Esta forma es el resultado de la transferencia de un protón del grupo ácido carboxílico hacia el grupo amino básico. (Sección 16.10: "La química y la vida: comportamiento anfótero de los aminoácidos")

Los aminoácidos difieren unos de otros en cuanto a la naturaleza de sus grupos R. En la naturaleza se han identificado 22 aminoácidos. La figura 25.23 ▼ muestra las fórmulas estructurales de los 20 aminoácidos que se encuentran en las proteínas de nuestro cuerpo. Aquellos aminoácidos en los que el grupo lateral es relativamente no polar aparecen en la figura 25.23(a). Los que contienen un grupo lateral relativamente polar o con carga aparecen en la figura 25.23(b) ▼. Nuestro cuerpo puede sintetizar 10 de los aminoácidos en cantidades suficientes para satisfacer nuestras necesidades. Los otros 10 deben ingerirse y se les conoce como *aminoácidos esenciales* debido a que son componentes necesarios de nuestra dieta.

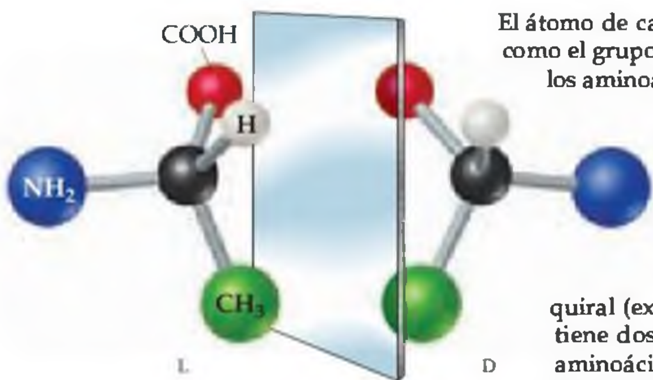


(a)

▲ **Figura 25.23(a) Los nueve aminoácidos que se encuentran en el cuerpo humano que contienen grupos laterales hidrofóbicos relativamente no polares.** Los ácidos aparecen en la forma de zwiterion (ion dipolo) en la que existen en agua a un pH casi neutro. Los nombres de cada aminoácido se abrevian utilizando tres letras de su nombre y se escribe entre paréntesis.



▶ **Figura 25.23(b) Los 11 aminoácidos que se encuentran en el cuerpo humano que contienen grupos laterales polares.** Los ácidos aparecen en forma de zwiterion (ion dipolo) en la que existen en agua a un pH casi neutro. Los nombres de cada aminoácido se abrevian utilizando tres letras de su nombre y se escribe entre paréntesis.

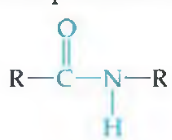


▲ **Figura 25.24 Enantiómeros de la alanina.** El carbono central de la alanina es quiral y por lo tanto tiene dos enantiómeros, los cuales por definición son imágenes especulares que no se superponen entre sí.

El átomo de carbono α de los aminoácidos, el cual tiene tanto el grupo amino como el grupo carboxilo, tiene cuatro grupos distintos unidos a él. Por lo tanto, los aminoácidos son quirales (excepto la glicina, la cual tiene dos hidrógenos unidos al carbono central). La figura 25.24 ◀ muestra los dos enantiómeros del aminoácido alanina. Por razones históricas, las dos formas enantioméricas de los aminoácidos en general se distinguen mediante las letras D (del latín *dexter*, "derecha") y L (del latín *laevus*, "izquierda"). Casi todos los aminoácidos que por lo regular se encuentran en los organismos vivos son "levógiros", es decir, todos tienen la configuración L en el centro quiral (excepto la glicina, la cual no es quiral porque su carbono central tiene dos hidrógenos unidos). La principal excepción al dominio de los aminoácidos L en la naturaleza son las proteínas que forman las paredes celulares de las bacterias, las cuales pueden contener cantidades considerables de los isómeros D.

Polipéptidos y proteínas

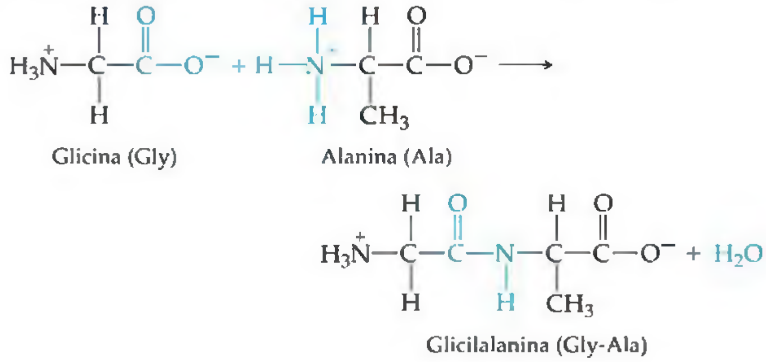
Los aminoácidos se enlazan entre sí para formar proteínas por medio de grupos amida, uno de los grupos funcionales presentados en la sección 25.4:



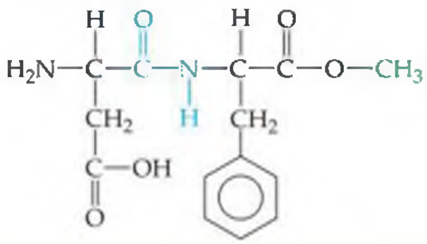
[25.23]

Cada uno de estos grupos amida se conoce como **enlace peptídico** cuando está formado por aminoácidos. Un enlace peptídico se forma mediante una reacción de condensación entre el grupo carboxilo de un aminoácido y el grupo amino de otro

aminoácido. Por ejemplo, la alanina y la glicina pueden reaccionar para formar el dipéptido glicilalanina:



El aminoácido que proporciona el grupo carboxilo para la formación de un enlace peptídico se nombra primero, con la terminación *-il*, y después se nombra el aminoácido que proporciona el grupo amino. De acuerdo con las abreviaturas de tres letras de los aminoácidos que aparecen en la figura 25.23, la glicilalanina se abrevia como Gly-Ala. En esta notación se entiende que el grupo amino que no ha reaccionado se encuentra a la izquierda y el grupo carboxilo que no ha reaccionado a la derecha. El edulcorante artificial *aspartame* (Figura 25.25 ▶) es el éster metílico del dipéptido del ácido aspártico y la fenilalanina:



▲ **Figura 25.25 Productos que endulzan.** El edulcorante artificial aspartame es el éster metílico de un dipéptido.

EJERCICIO RESUELTO 25.7 | **Cómo dibujar la fórmula estructural de un tripéptido**

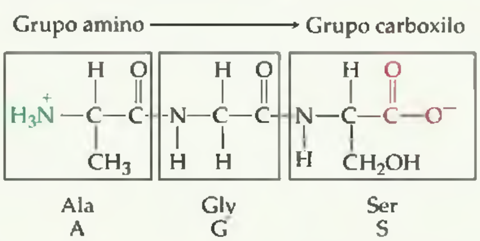
Dibuje la fórmula estructural completa de la alanilglicilserina, o Ala-Gly-Ser.

SOLUCIÓN

Análisis: Contamos con el nombre de una sustancia con enlaces peptídicos y se nos pide escribir su fórmula estructural completa.

Estrategia: El nombre de esta sustancia sugiere que se han enlazado tres aminoácidos, la alanina, la glicina y la serina para formar un *tripéptido*. Observe que se ha añadido la terminación *-il* a cada aminoácido, excepto en el último, la serina. Por convención, la secuencia de aminoácidos que forman péptidos y proteínas se escriben partiendo del extremo que tiene nitrógeno hacia el extremo que tiene carbono: el primer aminoácido que se nombra (en este caso la alanina) tiene un grupo amino libre y el último que se nombra (la serina) tiene un grupo carboxilo libre. Por lo tanto, construimos la fórmula estructural del tripéptido a partir de sus unidades básicas, los tres aminoácidos (Figura 25.23).

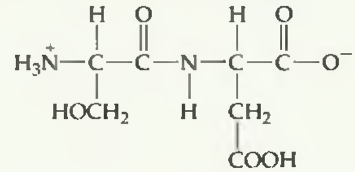
Resolución: Primero combinamos el grupo carboxilo de la alanina con el grupo amino de la glicina para formar un enlace peptídico y después el grupo de la glicina con el grupo amino de la serina para formar otro grupo peptídico. El tripéptido resultante consiste en tres "unidades básicas" conectadas por enlaces peptídicos:



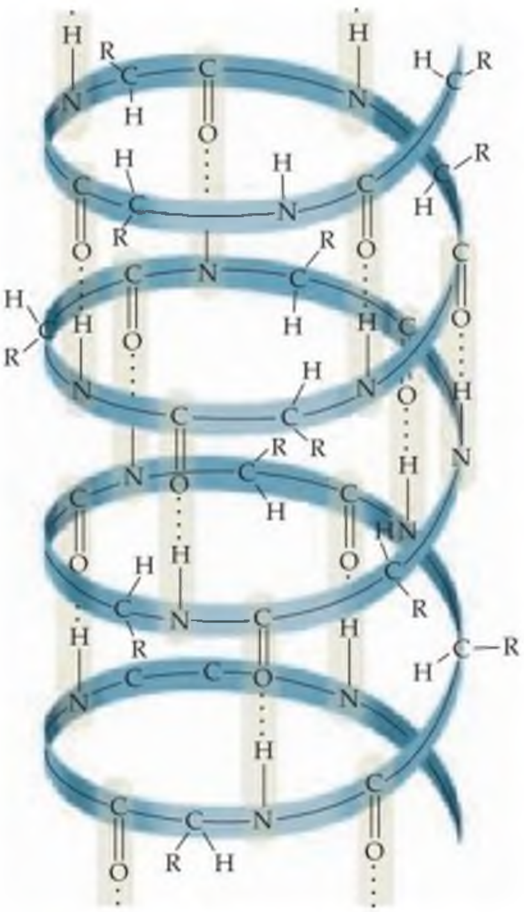
Este tripéptido se abrevia como Ala-Gly-Ser.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

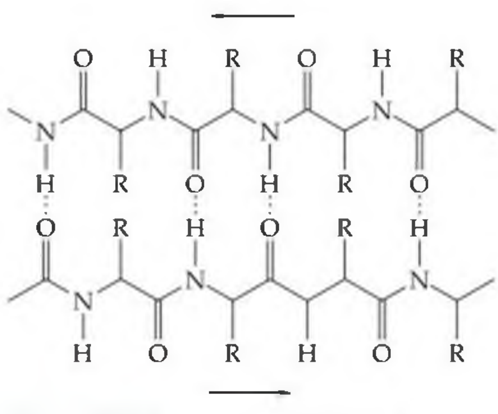
Indique el nombre y la abreviatura del dipéptido que tiene la siguiente estructura:



Respuesta: Ácido serilaspártico, Ser-Asp.



▲ **Figura 25.26 Estructura α-helicoidal de una proteína.** El símbolo R representa a cualquiera de las diversas cadenas laterales que se muestran en la figura 25.23.



▲ **Figura 25.27 Estructura de hoja β de una proteína.** El símbolo R representa a cualquiera de las diversas cadenas laterales que se muestran en la figura 25.23.

Los **polipéptidos** se forman cuando un gran número de aminoácidos se unen por medio de enlaces peptídicos. Las proteínas son moléculas de polipéptidos lineales (es decir, sin ramificaciones) con pesos moleculares que varían de los 6000 hasta más de 50 millones de uma. Debido a que en las proteínas hay más de 22 aminoácidos diferentes enlazados y a que las proteínas consisten en cientos de aminoácidos, el número de arreglos posibles de aminoácidos en las proteínas es casi ilimitado.

Estructura de las proteínas

El arreglo o secuencia de los aminoácidos a lo largo de una cadena proteínica se conoce como **estructura primaria**. La estructura primaria da a la proteína su identidad única. Un cambio incluso en un aminoácido puede alterar las características bioquímicas de la proteína. Por ejemplo, la anemia drepanocítica es un desorden genético que resulta de un solo reemplazo en la cadena proteínica de la hemoglobina. La cadena que se ve afectada contiene 146 aminoácidos. La sustitución de un solo aminoácido con una cadena lateral de hidrocarburos por uno que tiene un grupo funcional ácido en la cadena lateral altera las propiedades de solubilidad de la hemoglobina, lo que obstruye el flujo normal de la sangre. ∞∞ (Sección 13.6: "La química y la vida: Anemia drepanocítica")

Las proteínas de los organismos vivos no son simplemente cadenas largas y flexibles con formas aleatorias, sino que las cadenas se enrollan en estructuras particulares de acuerdo con los mismos tipos de fuerzas intermoleculares que aprendimos en el capítulo 11. La **estructura secundaria** de una proteína se refiere a cómo se orientan los segmentos de la cadena proteínica en un patrón regular.

Uno de los arreglos más importantes y comunes de estructuras secundarias es el de **hélice α**, propuesta por primera vez por Linus Pauling y R.B. Corey. La figura 25.26 ◄ muestra el arreglo de hélice de forma esquemática. Imagine que enrollamos una cadena proteínica larga en forma helicoidal alrededor de un cilindro largo. La hélice mantiene su posición gracias a las interacciones por puente de hidrógeno entre los enlaces N—H y los oxígenos de grupos carbonilo cercanos en el esqueleto amida de la proteína; los grupos R no están involucrados. El grado de inclinación de la hélice y el diámetro del cilindro deben ser tales que (1) ningún ángulo de enlace presente tensión y (2) los grupos funcionales N—H y C=O de vueltas adyacentes estén en posiciones adecuadas para formar enlaces por puentes de hidrógeno. Un arreglo de este tipo es posible para algunos aminoácidos en la cadena, pero no para otros. Las moléculas proteínicas grandes pueden contener segmentos de la cadena que tienen un arreglo α-helicoidal intercalado con secciones en las que la cadena está enrollada de forma aleatoria.

Otro patrón estructural común de las proteínas es la hoja beta (β). Las hojas beta están formadas por dos cadenas de péptidos que enlazan por puentes de hidrógeno sus esqueletos de grupos amida de forma más parecida a un cierre que a una espiral helicoidal alfa (Figura 25.27 ◄). Una sola cadena proteínica puede formar una hoja β si tiene una espiral flexible conectando los dos patrones de hojas β.

PIÉNSELO UN POCO

Si calienta una proteína para romper los enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares, ¿se mantendrá la estructura de hélice α o de hoja β?

Las proteínas no son biológicamente activas a menos que se encuentren en disolución en una forma específica. El proceso mediante el cual la proteína adopta su forma biológicamente activa se conoce como **plegamiento**. A la forma general de una proteína en su forma plegada (definida por todos sus pliegues, vueltas y secciones α helicoidales que parecen bastones, hojas beta o componentes espirales flexibles) se le conoce como **estructura terciaria**. La figura 24.11 muestra la estructura terciaria de la mioglobina, una proteína con un peso molecular de aproximadamente 18,000 uma y que contiene un grupo hemo. (Sección 24.2) Observe que algunas secciones de la proteína consiste en hélices α.

La mioglobina es una *proteína globular*, es decir, una que se pliega para adoptar una forma compacta y aproximadamente esférica. Las proteínas globulares en general son solubles en agua y poseen movilidad dentro de las células; tienen funciones no estructurales, como combatir la invasión de objetos extraños, transportar y almacenar oxígeno, y actuar como catalizadores. Las *proteínas fibrosas* forman un segundo tipo de proteínas. En estas sustancias las largas espirales se alinean de forma más o menos paralela para formar largas fibras insolubles en agua. Las proteínas fibrosas proporcionan integridad estructural y fuerza a muchos tipos de tejido y son los componentes principales de los músculos, tendones y pelo. Las proteínas más largas conocidas, superan los 27,000 aminoácidos de longitud, son las proteínas musculares llamadas titinas.

La estructura terciaria de una proteína se mantiene a través de muchas interacciones distintas. Ciertos plegamientos de la cadena proteínica generan arreglos de menor energía (más estables) que otros patrones de plegamiento. Por ejemplo, una proteína globular disuelta en una disolución acuosa se pliega de tal forma que las partes de hidrocarburos no polares quedan "escondidas" dentro de la molécula, lejos de las moléculas polares de agua. Sin embargo, la mayoría de las cadenas laterales más polares ácidas y básicas se proyectan en la disolución en donde pueden interactuar con moléculas de agua a través de interacciones ion-dipolo, dipolo-dipolo o enlaces por puente de hidrógeno.

Uno de los tipos de proteínas más importantes es el de las *enzimas*, grandes moléculas proteínicas que funcionan como catalizadores. (Sección 14.7) Las enzimas generalmente sólo catalizan reacciones muy específicas. Su estructura terciaria en general indica que sólo ciertas moléculas de sustrato pueden interactuar con el sitio activo de la enzima (Figura 25.28 ▶).

▼ Figura 25.28 **Una enzima y su sustrato.** Estructura de una enzima generada por computadora, la cual muestra el esqueleto de carbono como un listón verde. El sustrato (violeta) se muestra en el sitio activo.

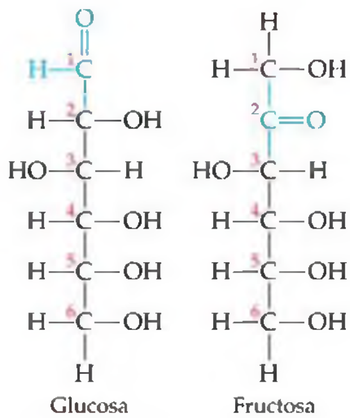
La química y la vida LOS ORÍGENES DE LA QUIRALIDAD EN LOS SISTEMAS VIVOS

La presencia de "un sentido hacia la izquierda o hacia la derecha" en las moléculas que forman los sistemas vivos es una característica fundamental de la vida en la Tierra. A la insistencia de la naturaleza en una sola forma quiral de las moléculas de la vida se le llama *homoquiralidad*. ¿Cómo surgió el predominio de los aminoácidos L? ¿Por qué las hélices naturales de las proteínas y el ADN, las cuales explicaremos en la sección 25.10, son hélices que dan vuelta hacia la derecha? La homoquiralidad pudo haber surgido al azar en el curso de la evolución, o porque fue "sembrada" de alguna forma al principio de la vida. Una teoría es que la quiralidad se introdujo a principios de la historia de la evolución de la Tierra, mediante la siembra de aminoácidos quirales que llegaron al planeta desde el espacio exterior.

Al analizar el meteorito Murchinson, el cual cayó en la Tierra en 1969, se reveló la presencia de aminoácidos. En el caso de algunos aminoácidos, aparentemente existe un excedente de la forma L. Una teoría propone que los aminoácidos quirales pudieron haberse sintetizado en el espacio interestelar por la acción de la luz estelar circularmente polarizada.* Astrónomos de Australia recientemente observaron la polarización circular de la luz infrarroja en una región de nacimiento intensivo de estrellas en la nebulosa de Orión. Estos científicos calculan que la luz visible y ultravioleta proveniente de esta fuente podría tener un grado similar de polarización circular. Si se polariza circularmente a la luz que tiene la energía suficiente para romper enlaces químicos, podría originar nuevas moléculas quirales con una preferencia por un enantiómero con respecto al otro. Tal vez la homoquiralidad que observamos en la actualidad en la Tierra surgió a partir de moléculas que se formaron en el espacio interestelar cuando el planeta era joven, a través de un proceso de amplificación y refinamiento en el transcurso del desarrollo evolutivo.

**La luz circularmente polarizada es semejante a la luz polarizada en un plano, como muestra la figura 24.21, excepto que el plano gira continuamente ya sea hacia la izquierda o hacia la derecha. Por lo tanto, en cierto sentido, esta luz polarizada es quiral.*

25.8 CARBOHIDRATOS



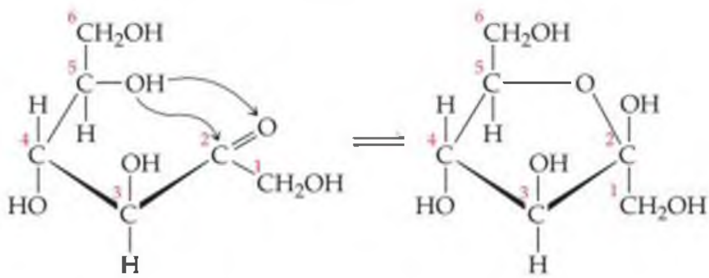
▲ **Figura 25.29 Estructura lineal de la glucosa y la fructosa.**

Los carbohidratos son un tipo importante de sustancias presentes en la naturaleza que se encuentran tanto en materia vegetal como animal. El nombre **carbohidrato** (hidrato de carbono) proviene de las fórmulas empíricas de la mayoría de las sustancias de este tipo, las cuales pueden escribirse como $C_x(H_2O)_y$. Por ejemplo, la **glucosa**, el carbohidrato más abundante, tiene la fórmula molecular $C_6H_{12}O_6$ o $C_6(H_2O)_6$. Los carbohidratos en realidad no son hidratos de carbono, sino aldehídos y cetonas polihidroxilados. Por ejemplo, la glucosa es un azúcar aldheídico de seis carbonos, mientras que la *fructosa*, el azúcar presente en muchos frutos, es un azúcar cetónico de seis carbonos (Figura 25.29 ◄).

La glucosa, que tiene grupos funcionales alcohol y aldehído, y que tiene un esqueleto flexible y razonablemente largo, puede reaccionar consigo misma para formar una estructura anular (de anillo) de seis miembros, como muestra la figura 25.30 ▼. De hecho, sólo un pequeño porcentaje de las moléculas de glucosa se encuentran en forma de cadena abierta en disoluciones acuosas. Aunque el anillo con frecuencia se dibuja como si fuera plano, las moléculas en realidad no son planas, ya que los ángulos de enlace alrededor de los átomos de C y O en el anillo forman un tetraedro.

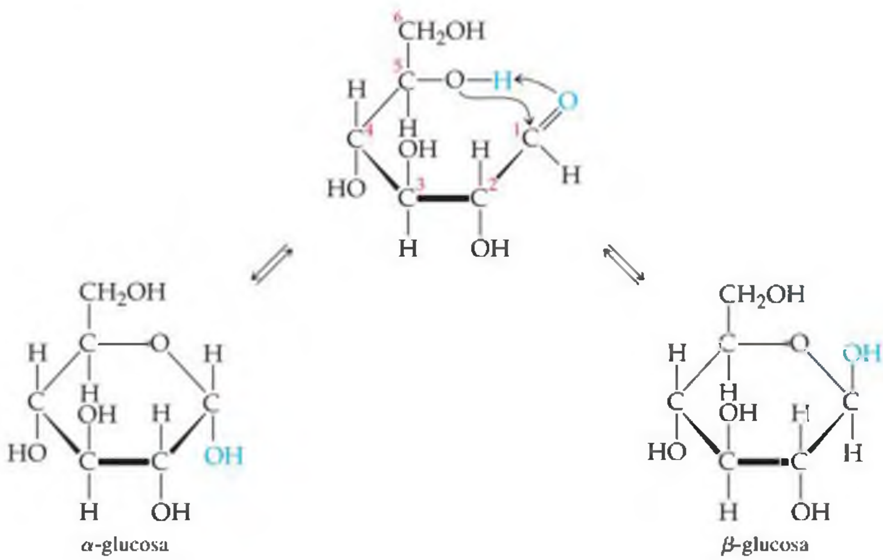
La figura 25.30 muestra que la estructura anular de la glucosa puede tener dos orientaciones relativas. En la forma α el grupo OH del carbono 1 y el grupo CH_2OH del carbono 5 apuntan hacia direcciones opuestas; en la forma β éstos apuntan hacia la misma dirección. Aunque la diferencia entre las formas α y β puede parecer mínimas, tiene enormes consecuencias biológicas. Como veremos pronto, este pequeño cambio en la estructura representa la gran diferencia entre las propiedades del almidón y las de la celulosa.

La fructosa puede hacerse cíclica para formar anillos de cinco o seis miembros. El anillo de cinco miembros se forma cuando el grupo OH del carbono 5 reacciona con el grupo carbonilo del carbono 2:



El anillo de seis miembros resulta de la reacción entre el grupo OH del carbono 6 y el grupo carbonilo del carbono 2.

▶ **Figura 25.30 Glucosa cíclica.** El grupo carbonilo de una molécula de glucosa puede reaccionar con uno de los grupos hidroxilo para formar cualquiera de las dos estructuras anulares de seis miembros, designadas como α y β.



EJERCICIO RESUELTO 25.8 | Identificación de centros quirales

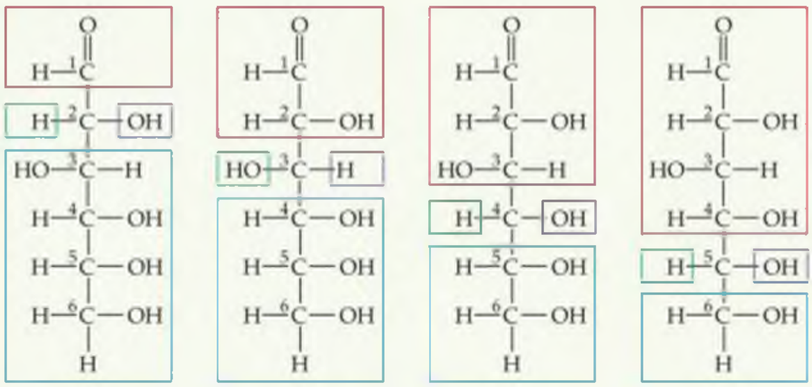
¿Cuántos átomos de carbono quirales hay en la forma de cadena abierta de la glucosa (Figura 25.29)?

SOLUCIÓN

Análisis: Tenemos la estructura de la glucosa y se nos pide determinar el número de carbonos quirales en la molécula.

Estrategia: Un carbono quiral tiene cuatro grupos diferentes unidos a él (Sección 25.5). Debemos identificar esos átomos de carbono en la glucosa.

Resolución: Los átomos de carbono numerados como 2, 3, 4 y 5 tienen cuatro grupos diferentes unidos a ellos, como vemos a continuación:



Por lo tanto, hay cuatro átomos de carbono quirales en la molécula de glucosa.

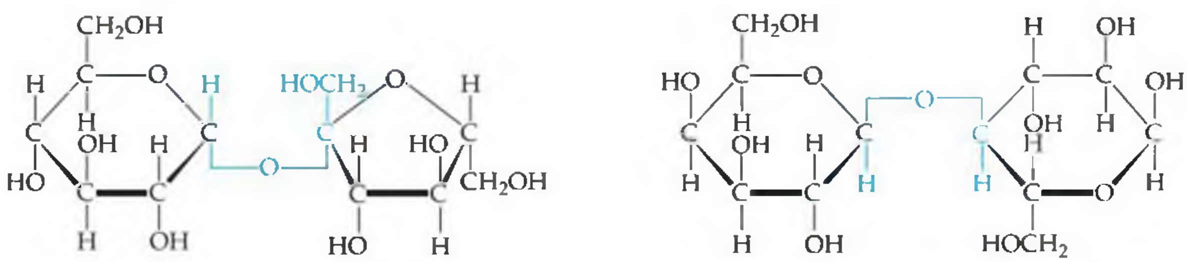
EJERCICIO DE PRÁCTICA

¿Cuántos átomos de carbono quirales hay en la forma de cadena abierta de la fructosa (Figura 25.29)?
Respuesta: Tres.

Disacáridos

Tanto la glucosa como la fructosa son ejemplos de **monosacáridos**, azúcares sencillos que no pueden separarse en moléculas más pequeñas por hidrólisis con ácidos acuosos. Dos unidades de monosacáridos pueden unirse mediante una reacción de condensación para formar un *disacárido*. La figura 25.31 ▼ muestra las estructuras de dos disacáridos comunes, la *sacarosa* (azúcar de mesa) y la *lactosa* (azúcar de leche).

La palabra *azúcar* nos hace pensar en algo dulce. Todos los azúcares son dulces, pero difieren en el grado de dulzor que percibimos cuando los probamos. La sacarosa es aproximadamente seis veces más dulce que la lactosa, ligeramente más dulce que la glucosa, pero sólo la mitad de dulce que la fructosa. Los disacáridos pueden reaccionar con agua (hidrolizarse) en presencia de un catalizador ácido para formar monosacáridos. Cuando la sacarosa se hidroliza, la mezcla de glucosa y



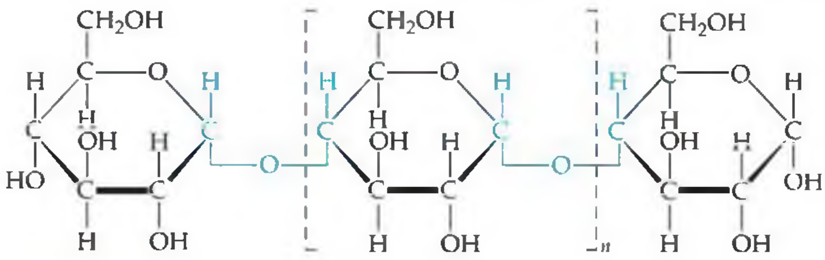
▲ **Figura 25.31** **Dos disacáridos.** Las estructuras de la sacarosa (izquierda) y la lactosa (derecha).

fructosa que se forma, llamada *azúcar invertido*,* resulta más dulce al gusto que la sacarosa original. El jarabe dulce presente en las frutas enlatadas y en los dulces es principalmente azúcar invertido formado a partir de la hidrólisis de sacarosa adicionada.

Polisacáridos

Los **polisacáridos** están formados por muchas unidades de monosacáridos unidos por un arreglo (o distribución) de enlaces parecido a los que muestran los disacáridos de la figura 25.31. Los polisacáridos más importantes son el almidón, el glucógeno y la celulosa, los cuales se forman a partir de unidades repetidas de glucosa.

El **almidón** no es una sustancia pura. El término se refiere a un grupo de polisacáridos que se encuentra en las plantas. Los almidones funcionan como un método principal para almacenar alimento en las semillas y tubérculos de las plantas. El maíz, las papas, el trigo y el arroz contienen cantidades considerables de almidón. Estos productos vegetales representan fuentes principales para satisfacer las necesidades energéticas alimenticias de los seres humanos. Las enzimas que se encuentran en el sistema digestivo catalizan la hidrólisis de almidón a glucosa.



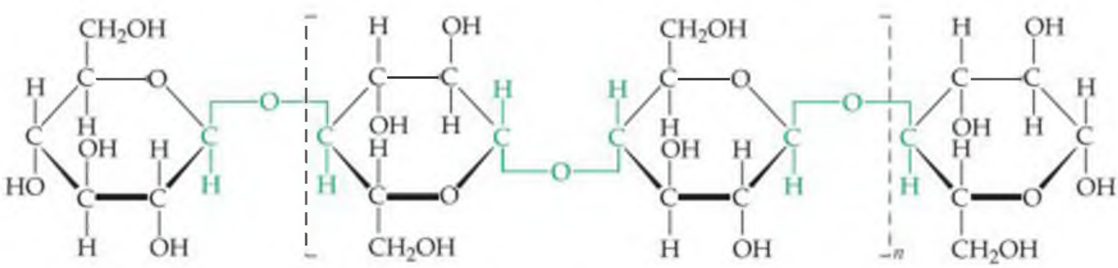
▲ **Figura 25.32 Estructura de una molécula de almidón.** La molécula consiste en muchas unidades del tipo que se encuentra encerrado entre corchetes, unidas por enlaces de la forma α (es decir, los enlaces C—O de los carbonos enlazantes se encuentran en el lado opuesto del anillo con respecto a los grupos CH_2OH).

Algunas moléculas de almidón son cadenas no ramificadas, mientras que otras están ramificadas. La figura 25.32 ◀ ilustra una estructura de almidón no ramificada. En particular, observe que las unidades de glucosa se encuentran en la forma α (es decir, el átomo de oxígeno que actúa como puente está en una posición opuesta al grupo CH_2OH del carbono adyacente).

El **glucógeno** es una sustancia parecida al almidón que se sintetiza en el cuerpo de los animales. Las moléculas de glucógeno varían en peso molecular de aproximadamente 5000 a más de 5 millones de uma. El glucógeno actúa como un tipo de banco de energía del cuerpo; se concentra en los músculos y en el hígado. En los músculos funciona como una fuente de energía inmediata; en el hígado funciona como lugar de almacenamiento de glucosa y ayuda a mantener un nivel de glucosa constante en la sangre.

La **celulosa** forma la unidad estructural principal de las plantas. La madera tiene aproximadamente un 50% de celulosa; las fibras de algodón son casi completamente de celulosa. La celulosa consiste en una cadena de unidades de glucosa no ramificada, con pesos moleculares en promedio de más de 500,000 uma. La figura 25.33 ▼ presenta la estructura de la celulosa. A primera vista, esta estructura parece muy similar a la del almidón. Sin embargo, en la celulosa las unidades de glucosa están en la forma β (es decir, el átomo de oxígeno que actúa como puente se encuentra del mismo lado que los grupos CH_2OH).

La diferencia entre el almidón y la celulosa se hace evidente cuando analizamos sus estructuras en una representación tridimensional más realista, como vemos en la figura 25.34 ▶. Las unidades de glucosa individuales tienen relaciones distintas entre sí en ambas estructuras. Debido a esta diferencia fundamental, las enzimas



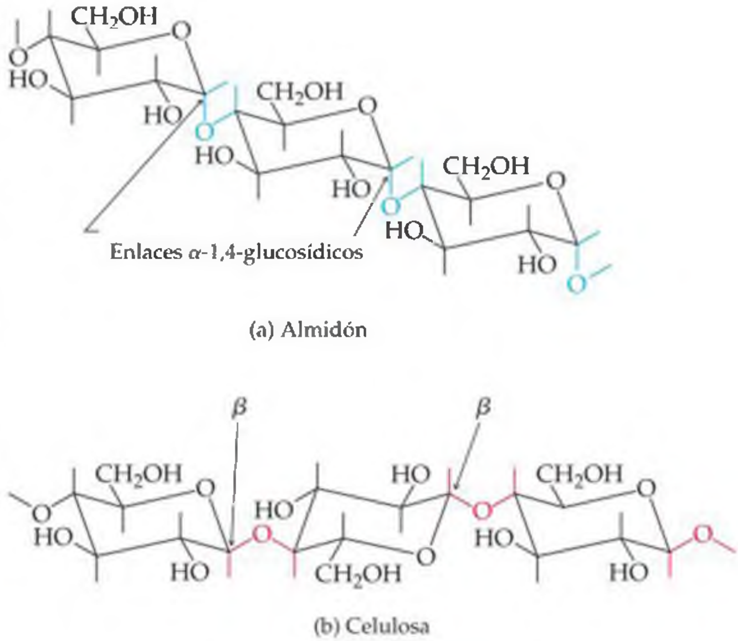
▲ **Figura 25.33 Estructura de la celulosa.** Al igual que el almidón, la celulosa es un polímero. La unidad de repetición aparece entre corchetes. Los enlaces de la celulosa son de la forma β, a diferencia de los del almidón (vea la figura 25.32).

*El término azúcar invertido *proviene del hecho de que la rotación del plano de la luz polarizada generada por la mezcla de glucosa-fructosa se da en sentido opuesto, o invertido, a la rotación producida por la disolución de sacarosa.*

que hidrolizan con facilidad el almidón no hidrolizan la celulosa. Por lo tanto, podría comer una libra de celulosa sin obtener valor calórico alguno de ella, no obstante que el calor de combustión por unidad de peso es en esencia el mismo en la celulosa y en el almidón. En contraste, una libra de almidón representaría una ingesta calórica considerable. La diferencia es que el almidón se hidroliza a glucosa, la cual al final se oxida y libera energía. Sin embargo, las enzimas del cuerpo no hidrolizan con facilidad la celulosa, por lo que pasa a través del sistema digestivo relativamente sin cambio. Muchas bacterias contienen enzimas, llamadas celulasas, que hidrolizan la celulosa. Estas bacterias se encuentran en los sistemas digestivos de los animales que pastan, como el ganado, que utilizan la celulosa como alimento.

PIÉNSELO UN POCO

¿Qué tipo de enlaces esperaría que unieran las moléculas de azúcar del glucógeno?



▲ **Figura 25.34 Diferencias estructurales entre el almidón y la celulosa.** Estas representaciones muestran los arreglos geométricos de los enlaces en torno de cada átomo de carbono. Los anillos de glucosa están orientados de forma distinta entre ellos en las dos estructuras.

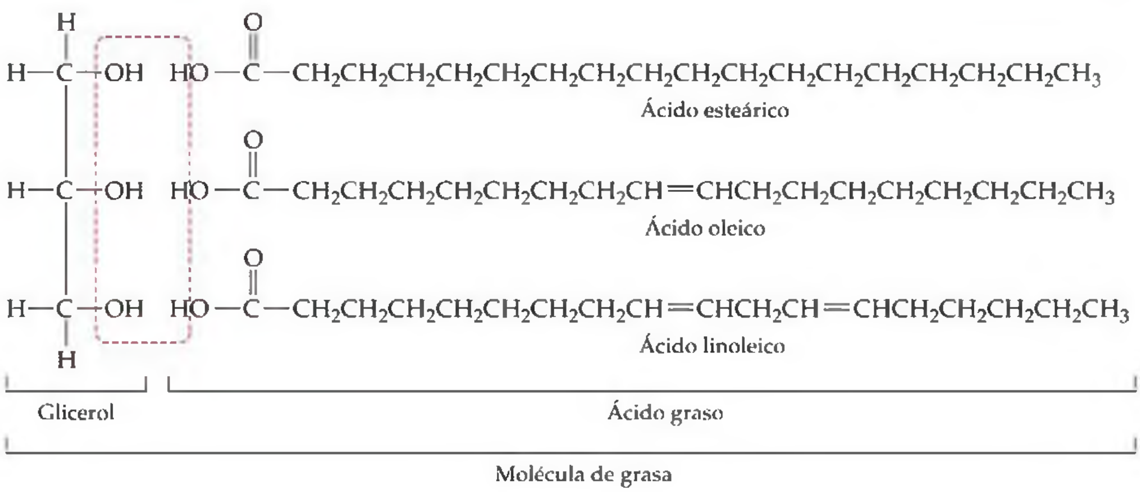
25.9 LÍPIDOS

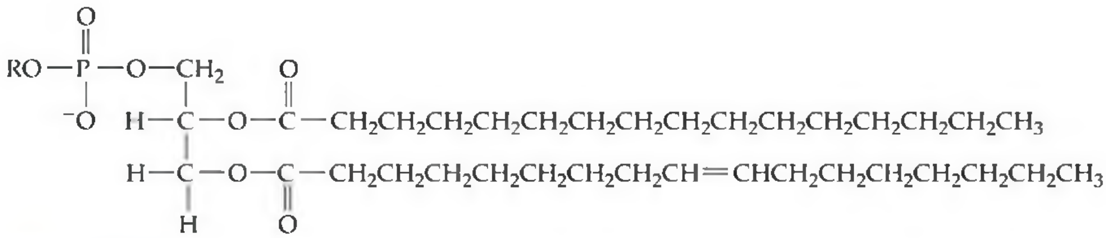
Los **lípidos** son otro tipo importante de moléculas biológicas. Los lípidos son no polares y los organismos los utilizan para almacenar energía a largo plazo (grasas, aceites) y como elementos de estructuras biológicas (fosfolípidos, membranas celulares, ceras).

En el caso de los organismos vertebrados como nosotros, el glucógeno en exceso se convierte en grasa para el almacenamiento de largo plazo. Las plantas por lo general almacenarán energía en forma de aceites. Tanto las grasas como los aceites se derivan químicamente del glicerol y tres ácidos grasos de cadena larga (Figura 25.35 ▼); los ácidos grasos son ácidos carboxílicos (RCOOH) en los que R es una cadena de hidrocarburos con al menos cuatro carbonos.

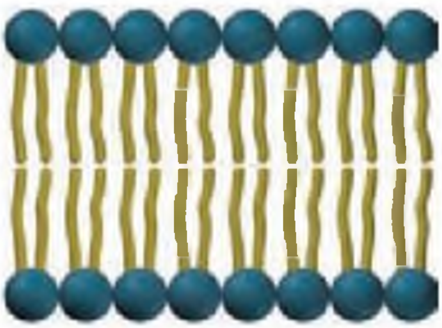
En el caso de los ácidos grasos (y las grasas saturadas derivadas de ellos) los grupos R son alcanos. Los ácidos grasos saturados, como la manteca, comúnmente son sólidos a temperatura ambiente y son menos reactivos que las grasas insaturadas. En los ácidos grasos insaturados (y las grasas insaturadas que se derivan de ellos), los grupos R son alquenos. La nomenclatura *cis* y *trans* que aprendimos antes para los alquenos es la misma en este caso: las grasas *trans* tienen Hs en los extremos opuestos del enlace doble C═C, y las grasas *cis* tienen Hs en los mismos lados del enlace doble C═C. Las grasas insaturadas (como el aceite de oliva y el de cacahuate) en general son líquidos a temperatura ambiente y con más frecuencia se encuentran en las plantas. Por ejemplo, el componente principal (aproximadamente 60-80%)

▼ **Figura 25.35 Estructuras de grasas seleccionadas.** Las grasas son derivados de moléculas de glicerol y ácidos grasos.





▲ **Figura 25.36 Estructura de los fosfolípidos.** Los fosfolípidos están muy relacionados con las grasas. Ellos forman bicapas que son los componentes fundamentales de las membranas celulares.



▲ **Figura 25.37 La membrana celular.** Las células vivas están revestidas por membranas que en general están formadas por bicapas de fosfolípidos. La estructura de bicapa es estabilizada por las interacciones favorables de las colas hidrofóbicas de los fosfolípidos alejados del agua, mientras que las cabezas de grupos con carga se orientan hacia el agua que se encuentra fuera y dentro de la célula.

del aceite de oliva es ácido oleico, *cis*-$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$. El ácido oleico también es un ejemplo de un ácido graso *monoinsaturado*, lo que significa que hay un enlace doble carbono-carbono en la cadena. En contraste, los ácidos grasos *poliinsaturados* tienen más de un enlace doble carbono-carbono en la cadena.

En el caso de los seres humanos, las grasas *trans* no son necesarias desde el punto de vista nutricional, por lo que algunos gobiernos las han prohibido en los alimentos. Entonces, ¿cómo es que las grasas *trans* terminan en nuestros alimentos? El proceso que convierte las grasas insaturadas (como los aceites) en grasas saturadas (como la manteca) es la hidrogenación. ∞ (Sección 25.3) Los productos secundarios de este proceso de hidrogenación incluyen las grasas *trans*. Si ingerimos alimentos que se han cocinado con grasas *trans*, inevitablemente ingerimos algunas de ellas.

Algunos ácidos grasos que son esenciales para la salud humana deben estar incluidos en nuestra dieta, debido a que nuestro metabolismo es incapaz de sintetizarlas a partir de otras sustancias. Estos ácidos grasos esenciales son aquellos que tienen los enlaces dobles carbono-carbono a tres o seis carbonos de distancia del extremo $—CH_3$ de la cadena. A éstos se les conoce como ácidos grasos omega-3 y omega-6, donde omega se refiere al último carbono de la cadena (el carbono del ácido carboxílico se considera el primero o el alfa).

Los **fosfolípidos** son similares en su estructura química a las grasas y aceites, sólo que cuentan con un grupo adicional importante, un fosfato con carga al glicerol (Figura 25.36 ▲). En el agua los fosfolípidos se agrupan de tal forma que sus cabezas polares con carga se orientan hacia el agua y sus colas no polares se orientan hacia adentro. ∞ (Sección 13.6) De este modo los fosfolípidos forman una bicapa que es un componente fundamental de las membranas celulares (Figura 25.37 ◄).

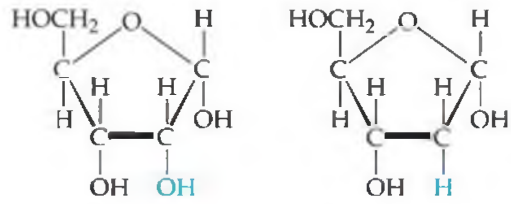
25.10 ÁCIDOS NUCLEICOS

Los **ácidos nucleicos** son un tipo de biopolímeros que son los portadores químicos de la información genética de un organismo. El **ácido desoxirribonucleico** (**ADN** o **DNA**, por sus siglas en inglés) está formado por moléculas enormes [Figura 1.2(c)] cuyos pesos moleculares pueden variar de los 6 a 16 millones de uma. El **ácido ribonucleico** (**ARN** o **RNA**, por sus siglas en inglés) está formado por moléculas más pequeñas, con pesos moleculares en el intervalo de los 20,000 a 40,000 millones de uma. Mientras el ADN se encuentra principalmente en el núcleo de la célula, el ARN se encuentra esencialmente fuera del núcleo, en el *citoplasma*, el material no nuclear encerrado dentro de la membrana celular. El ADN almacena la información genética de la célula y especifica cuáles proteínas puede sintetizar la célula. El ARN transporta la información almacenada por el ADN fuera del núcleo de la célula hacia el citoplasma, donde la información se utiliza para sintetizar las proteínas.

Los monómeros de ácidos nucleicos, llamados **nucleótidos**, se forman a partir de las siguientes unidades:

1. Una molécula de ácido fosfórico, H_3PO_4.
2. Un azúcar de cinco carbonos.
3. Una base orgánica que contiene nitrógeno (o nitrogenada).

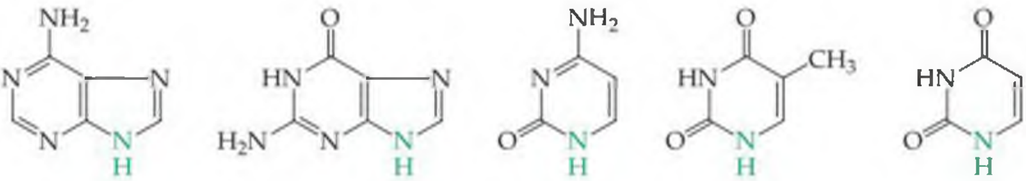
El azúcar componente del ARN es la *ribosa*, mientras que la del ADN es la *desoxirribosa*.



Ribosa — Desoxirrobosa

La *desoxi*rribosa difiere de la ribosa sólo en que tiene un átomo de oxígeno menos en el carbono 2.

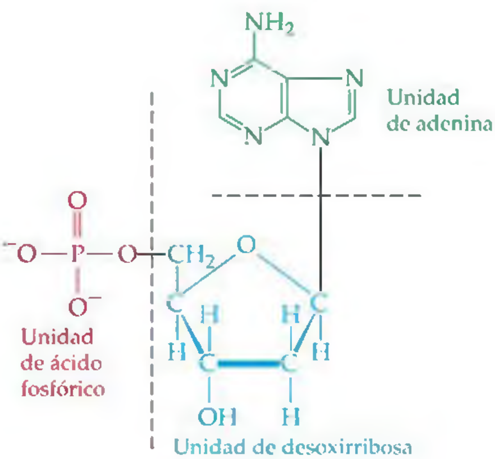
Las siguientes bases nitrogenadas se encuentran en el ADN y en el ARN:



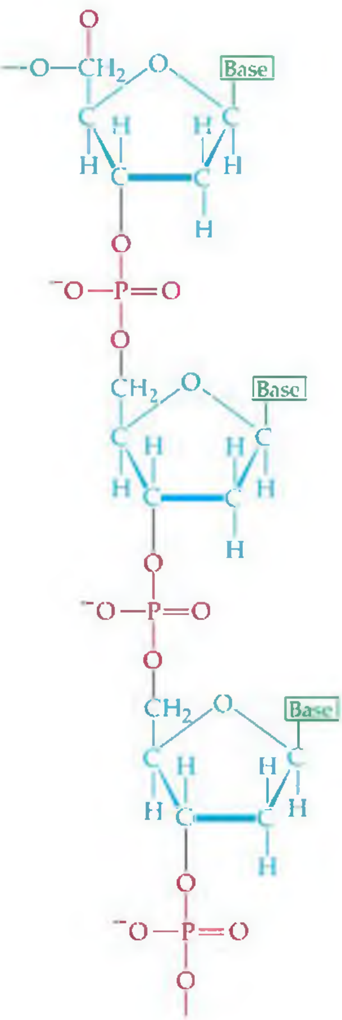
Adenina (A)	Guanina (G)	Citosina (C)	Timina (T)	Uracilo (U)
ADN	ADN	ADN	ADN	ARN
ARN	ARN	ARN		

La base se une a una molécula de ribosa o de desoxirribosa a través de un enlace al átomo de nitrógeno que aparece en color en la figura de arriba. La figura 25.38 ▼ presenta un ejemplo de un nucleótido en el que la base es adenina y el azúcar es desoxirribosa.

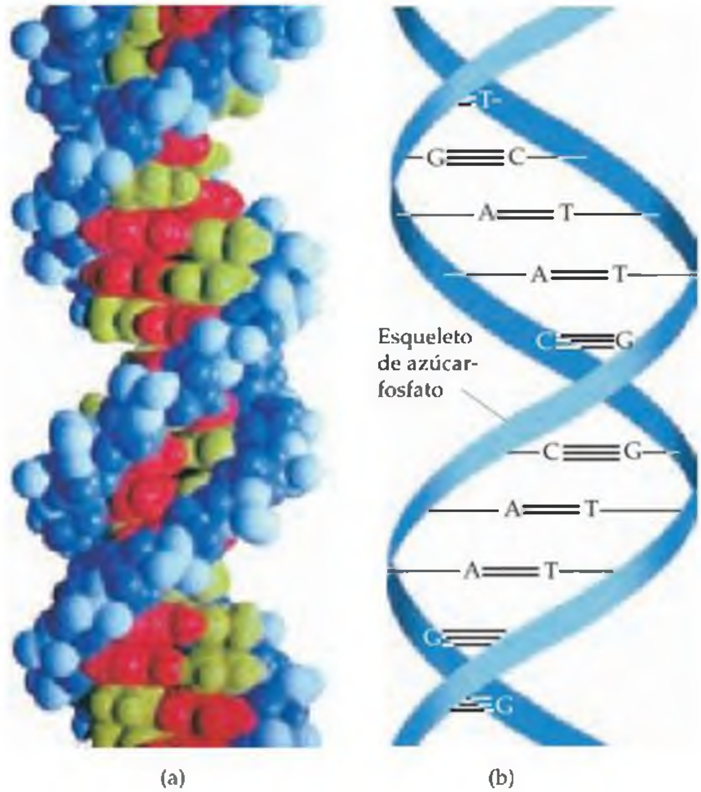
Los ácidos nucleicos son polinucleótidos que se forman a través de reacciones de condensación entre un grupo OH de la unidad de ácido fosfórico de un nucleótido y un grupo OH del azúcar de otro nucleótido. La figura 25.39 ► muestra una parte de la cadena polimérica de una molécula de ADN.



▲ **Figura 25.38 Un nucleótido.** Estructura del ácido desoxiadenílico, un nucleótido que se forma a partir de ácido fosfórico, desoxirribosa y la base orgánica adenina.



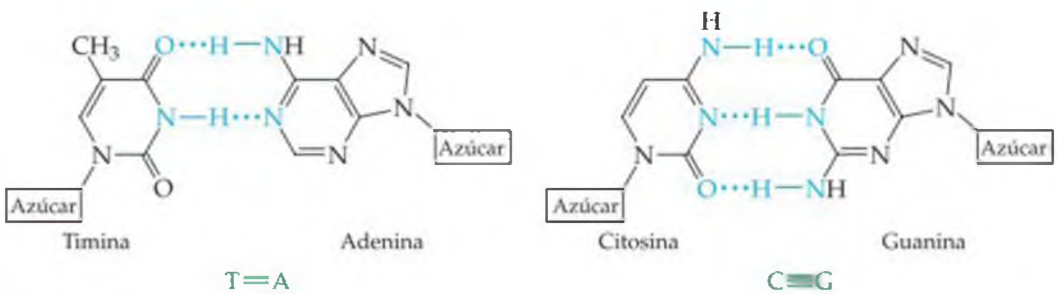
◄ **Figura 25.39 Estructura de un polinucleótido.** Debido a que el azúcar de cada nucleótido es desoxirribosa, este polinucleótido es de la forma que se encuentra en el ADN.



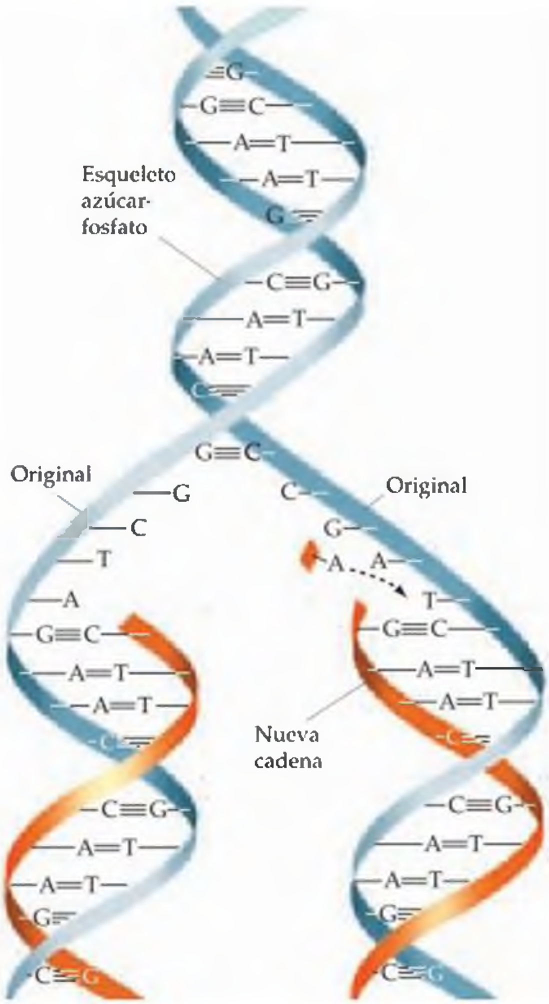
▶ **Figura 25.40 Dos vistas del ADN.** (a) Un modelo generado por computadora de una hélice doble de ADN. Los átomos en azul oscuro y azul claro representan las cadenas azúcar-fosfato que se entrelazan por la parte externa. Hacia el interior de las cadenas están las bases, las cuales aparecen en rojo y amarillo verdoso. (b) Una ilustración esquemática de la hélice doble que muestra las interacciones por puente de hidrógeno entre los pares de bases complementarias.

Las moléculas de ADN consisten en dos cadenas o filamentos de ácido desoxi-rribonucleico que están entrelazadas entre sí en forma de una **hélice doble**, como muestra la figura 25.40 ▲. Se ha simplificado el dibujo de la figura 25.40(b) para mostrar las características esenciales de la estructura. Los grupos azúcar y fosfato forman el esqueleto de cada cadena. Las bases (representadas con las letras T, A, C y G) están unidas a los azúcares. Las dos cadenas se mantienen juntas por medio de las atracciones entre las bases de una cadena y las bases de la otra cadena. Estas atracciones involucran interacciones de dispersión de London, dipolo-dipolo y en-laces por puente de hidrógeno. ∞ (Sección 11.2) Como vemos en la figura 25.41 ▼, las estructuras de la timina (T) y la adenina (A) hacen de ellas las asociaciones per-fectas para que formen enlaces por puente de hidrógeno. Asimismo, la cistosina (C) y la guanina (G) forman asociaciones ideales para la formación de enlaces por puente de hidrógeno. Por lo tanto en la estructura de hélice doble, cada timina de una cadena se encuentra en posición opuesta a cada adenina de la otra cadena. De igual forma, cada citosina está opuesta a cada guanina. La estructura de hélice doble con bases complementarias en las dos cadenas es la clave para comprender cómo funciona el ADN.

Las dos cadenas de ADN se desenrollan durante la división celular, y se forman nuevas cadenas complementarias en las cadenas que se desenrollan (Figura 25.42 ▶).



▲ **Figura 25.41 Enlaces por puente de hidrógeno entre los pares de bases complementarias.** Los enlaces por puente de hidrógeno son los responsables de la formación de la estructura helicoidal de doble cadena del ADN.



◀ **Figura 25.42 Duplicación de ADN.** La hélice doble de ADN original se desenrolla parcialmente y se integran nuevos nucleótidos en cada cadena de forma complementaria. Los enlaces por puente de hidrógeno ayudan a la integración de los nuevos nucleótidos con la cadena original de ADN. Cuando se unen los nuevos nucleótidos por medio de reacciones de condensación, resultan dos moléculas idénticas de ADN de hélice doble.

Este proceso da como resultado dos estructuras idénticas de ADN de hélice doble, cada una contiene una cadena de la estructura original y una cadena recién sintetizada. Este proceso de duplicación permite que la información genética sea transmitida cuando las células se dividen. La estructura del ADN también es fundamental para comprender la síntesis de las proteínas, el medio por el cual los virus infectan las células y muchos otros problemas de gran importancia para la biología moderna. Estos temas salen del alcance de este libro. Sin embargo, si toma cursos sobre ciencias biológicas, aprenderá mucho acerca de estos temas.

EJERCICIO INTEGRADOR RESUELTO | Conjuntar conceptos

El ácido pirúvico tiene la siguiente estructura:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

Éste se forma en el cuerpo a partir del metabolismo de los carbohidratos. En los músculos éste se reduce a ácido láctico durante el ejercicio. La constante de disociación ácida del ácido pirúvico es 3.2×10^{-3}. **(a)** ¿Por qué el ácido pirúvico tiene una constante de disociación ácida más grande que el ácido acético? **(b)** ¿Esperaría que el ácido pirúvico existiera en el tejido muscular principalmente como ácido neutro o como iones disociados, suponiendo un pH de aproximadamente 7.4 y una concentración de ácido 2×10^{-4} *M*? **(c)** ¿Qué predeciría sobre las propiedades de solubilidad del ácido pirúvico? Explique su respuesta. **(d)** ¿Cuál es la hibridación de cada átomo de carbono en el ácido pirúvico? **(e)** Suponiendo que los átomos de H son el agente reductor, escriba una ecuación química balanceada para la reducción de ácido pirúvico en ácido láctico (Figura 25.17) (aunque los átomos de H no existen como tales en los sistemas bioquímicos, los agentes reductores bioquímicos proporcionan hidrógeno para tales reducciones).

SOLUCIÓN

(a) La constante de disociación ácida del ácido pirúvico debe ser hasta cierto punto mayor que la del ácido acético, debido a que la función del carbonilo sobre el átomo de carbono α es la de ejercer un efecto de atracción de electrones sobre el grupo ácido carboxílico. En el sistema de enlace C—O—H, los electrones son desplazados del hidrógeno, lo que facilita la pérdida del hidrógeno en forma de protón. (Sección 16.10)

(b) Para determinar el grado de disociación, primero establecemos el equilibrio de disociación y la expresión de la constante de equilibrio. Si utilizamos HPv como el símbolo para el ácido, tenemos

$$\mathrm{HPv} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{Pv^-}$$

$$K_a = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{Pv^-}]}{[\mathrm{HPv}]} = 3.2 \times 10^{-3}$$

Sea $[\mathrm{Pv^-}] = x$. Entonces la concentración de ácido sin disociar es $2 \times 10^{-4} - x$. La concentración de $[\mathrm{H^+}]$ está fija en 4.0×10^{-8} (el antilogaritmo del valor del pH). Sustituyendo estos valores tenemos

$$3.2 \times 10^{-3} = \frac{[4.0 \times 10^{-8}][x]}{[2 \times 10^{-4} - x]}$$

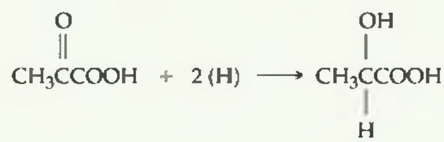
Despejando x obtenemos $x[3.2 \times 10^{-3} + 4.0 \times 10^{-8}] = 6.4 \times 10^{-7}$.

El segundo término entre corchetes es insignificante, comparado con el primero, por lo que $x = [\mathrm{Pv^-}] = 6.4 \times 10^{-7}/3.2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4}\,M$. Ésta es la concentración inicial de ácido, lo que significa que en esencia todo el ácido se ha disociado. Podríamos haber predicho este resultado, ya que el ácido está muy diluido y la constante de disociación ácida es bastante elevada.

(c) El ácido pirúvico debe ser muy soluble en agua, ya que tiene grupos funcionales polares y un componente hidrocarburo pequeño. Éste es miscible en agua, etanol y éter dietílico.

(d) El carbono del grupo metilo tiene hibridación sp^3. El carbono que contiene al grupo carbonilo tiene hibridación sp^2 debido al enlace doble con el oxígeno. De forma similar, el carbono del ácido carboxílico tiene hibridación sp^2.

(e) La ecuación química balanceada para esta reacción es



En esencia el grupo funcional cetónico se ha reducido a un alcohol.

Estrategias en química ¿Y AHORA QUÉ SIGUE?

Si está leyendo este recuadro, es que ha llegado al final de nuestro libro. Lo felicitamos por la tenacidad y dedicación que ha mostrado para llegar hasta aquí!

Como epílogo, le ofrecemos una última estrategia de estudio en forma de pregunta: ¿qué planea hacer con los conocimientos de química que ha adquirido hasta este punto en sus estudios? Muchos de ustedes se inscribirán en otros cursos de química como parte de su plan de estudios. Para otros, éste será el último curso formal de química que tomarán. Sin importar la profesión que elija, ya sea química, ciencias biomédicas, ingeniería, humanidades o algún otro campo, esperamos que este libro haya aumentado su capacidad de apreciar la presencia de la química en el mundo que lo rodea. Si presta atención, se dará cuenta de que se encuentra a diario con la química, en las etiquetas de los alimentos y los medicamentos, en las bombas de gasolina, en el equipo deportivo y hasta en los reportajes noticiosos.

También intentamos transmitirle la idea de que la química es una ciencia dinámica, la cual está en constante cambio. Los químicos investigadores sintetizan nuevos compuestos, desarrollan nuevas reacciones, descubren propiedades químicas antes desconocidas, encuentran nuevas aplicaciones para compuestos conocidos y mejoran las teorías. La comprensión de los sistemas biológicos en términos de su química subyacente se ha vuelto cada vez más importante, conforme se revelan nuevos niveles de complejidad. Tal vez quiera participar en la aventura fascinante de la investigación química, formando parte de un programa universitario de investigación. Dadas todas las respuestas que los químicos parecen tener, tal vez esté sorprendido del gran número de preguntas que todavía pueden formular.

Por último, esperamos que haya disfrutado al estudiar este libro. Ciertamente, nosotros desde luego disfrutamos poniendo en el papel muchas de nuestras ideas acerca de la química. Tenemos en verdad la convicción de que es la ciencia central, y que beneficia a todo aquel que la conoce y aprende de ella.

REPASO DEL CAPÍTULO

RESUMEN Y TÉRMINOS CLAVE

Introducción y sección 25.1 Este capítulo es una introducción a la **química orgánica**, que es el estudio de los compuestos del carbono (compuestos que comúnmente contienen enlaces carbono-carbono) y a la **bioquímica**, que es el estudio de la química de los organismos vivos. En capítulos anteriores se han tratado muchos aspectos de la química orgánica. El carbono forma cuatro enlaces en sus compuestos estables. Los enlaces sencillos C—C y los enlaces C—H suelen tener baja reactividad. Dichos enlaces que tienen una alta densidad electrónica (como enlaces múltiples o enlaces con un átomo de alta electronegatividad) tienden a ser los sitios de reactividad en un compuesto orgánico. Estos sitios de reactividad se llaman **grupos funcionales**.

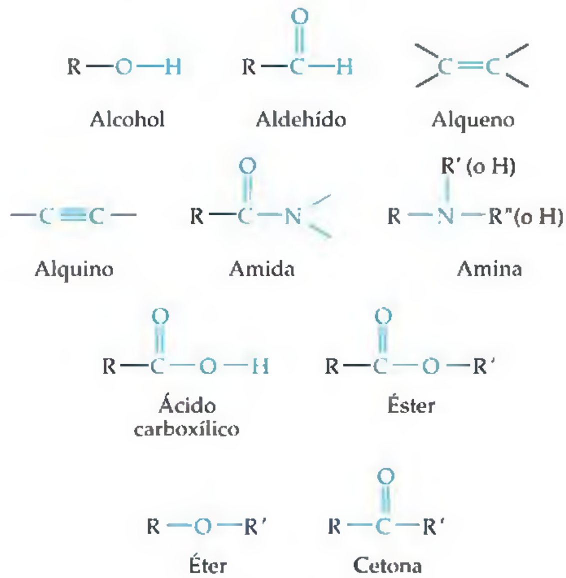
Sección 25.2 Los tipos de compuestos orgánicos más sencillos son los hidrocarburos, aquellos compuestos sólo de carbono e hidrógeno. Existen cuatro tipos principales de hidrocarburos: alcanos, alquenos, alquinos e hidrocarburos aromáticos. Los **alcanos** están compuestos sólo por enlaces sencillos C—H y C—C. Los **alquenos** contienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono. Los **alquinos** contienen uno o más enlaces triples de carbono-carbono. Los **hidrocarburos aromáticos** contienen arreglos cíclicos de átomos de carbono enlazados a través tanto del enlace σ como del enlace p deslocalizado. Los alcanos son hidrocarburos saturados; los demás son insaturados.

Sección 25.3 Los alcanos pueden formar arreglos de cadenas lineales, cadenas ramificadas y cíclicos. Los isómeros son sustancias que poseen la misma fórmula molecular, pero difieren en los arreglos de los átomos. En los **isómeros estructurales** los arreglos de enlaces de los átomos son diferentes. Isómeros diferentes tienen nombres sistemáticos diferentes. La nomenclatura de los hidrocarburos se basa en la cadena continua más larga de átomos de carbono en la estructura. Las ubicaciones de los **grupos alquilo** que se ramifican de la cadena se especifican mediante números a lo largo de la cadena de carbono. Los alcanos con estructuras anulares se llaman **cicloalcanos**. Los alcanos son relativamente no reactivos. Sin embargo, experimentan combustión en el aire y su uso principal es como fuente de energía calorífica producida mediante combustión.

Los nombres de los alquenos y de los alquinos están basados en la cadena continua más larga de átomos de carbono que contiene enlace múltiple, y la ubicación del enlace múltiple está especificada mediante un prefijo numérico. Los alquenos presentan no sólo isomería estructural sino también isomería geométrica (cis-trans). En los **isómeros geométricos** los enlaces son los mismos, pero las moléculas tienen geometrías diferentes. La isomería geométrica es posible en los alquenos debido a que la rotación en torno al enlace doble C═C está restringida.

Los alquenos y los alquinos experimentan **reacciones de adición** con facilidad en enlaces múltiples carbono-carbono. Las adiciones de los ácidos, como el HBr, se llevan a cabo a través de una etapa determinante de velocidad en la cual un protón se transfiere a uno de los átomos de carbono de los alquenos y los alquinos. Las reacciones de adición son difíciles de llevar a cabo con hidrocarburos aromáticos, pero las **reacciones de sustitución** se llevan a cabo con facilidad en presencia de un catalizador.

Sección 25.4 La química de los compuestos orgánicos está dominada por la naturaleza de sus grupos funcionales. Los grupos funcionales considerados son



R, R′ y R″ representan grupos de hidrocarburos, por ejemplo, metilo (CH_3) o fenilo (C_6H_5).

Los **alcoholes** son derivados de los hidrocarburos que contienen uno o más grupos OH. Los **éteres** se forman mediante la reacción de condensación de las dos moléculas de alcohol. Diversos grupos funcionales contienen al **grupo carbonilo** (C═O), como los **aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres** y **amidas**. Los aldehídos y las cetonas se pueden producir mediante la oxidación de ciertos alcoholes. La oxidación adicional de los aldehídos produce ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos pueden formar ésteres mediante la reacción de condensación con alcoholes, o pueden formar amidas mediante la reacción de condensación con las aminas. Los ésteres experimentan hidrólisis (**saponificación**) en presencia de bases fuertes.

Sección 25.5 Las moléculas que poseen imágenes especulares no superponibles se conocen como **quirales**. Las dos formas no superponibles de una molécula quiral se llaman *enantiómeros*. En el caso de los compuestos de carbono se forma un centro quiral cuando los cuatro grupos enlazados a un átomo de carbono central son diferentes, como en el 2-bromobutano. Muchas de las moléculas presentes en los sistemas vivos, como los aminoácidos, son quirales y existen en la naturaleza sólo en una forma enantiomérica. Muchos medicamentos de importancia en la medicina son quirales, y los enantiómeros pueden producir efectos bioquímicos muy diferentes. Por esta razón la síntesis de sólo los isómeros eficaces de los medicamentos quirales se han vuelto de alta prioridad.

Secciones 25.6 y 25.7 Muchas de las moléculas que son esenciales para la vida son polímeros naturales grandes que se encuentran construidos a partir de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. En este capítulo se consideraron tres de estos **biopolímeros**: las proteínas, los polisacáridos (carbohidratos) y los ácidos nucleicos.

Las **proteínas** son polímeros de **aminoácidos**. Éstas son los materiales estructurales principales en los sistemas animales. Todas las proteínas presentes en la naturaleza están formadas por 22 aminoácidos, aunque sólo 20 son comunes. Los aminoácidos están enlazados mediante **enlaces peptídicos**. Un **polipéptido** es un polímero formado por el enlace de muchos aminoácidos mediante enlaces péptidos.

Los aminoácidos son sustancias quirales. Por lo general sólo uno de los enantiómeros es biológicamente activo. La estructura de la proteína se determina por medio de la secuencia de aminoácidos en la cadena (su **estructura primaria**), el enrollamiento o estiramiento de la cadena (**estructura secundaria**) y la forma general de la molécula completa (su **estructura terciaria**). Dos estructuras secundarias importantes son la **hélice α** y la **hoja β**. El proceso mediante el cual una proteína asume su estructura terciaria biológicamente activa se llama **plegamiento**.

Secciones 25.8 y 25.9 Los **carbohidratos**, que son los aldehídos y cetonas polihidróxilados, son los componentes estructurales principales de las plantas y la fuente de energía tanto en las plantas como en los animales. La **glucosa** es el **monosacárido** más común, o azúcar sencillo. Se pueden enlazar dos monosacáridos por medio de una reacción de condensación para formar disacáridos. Los **polisacáridos** son carbohidratos complejos formados por muchas unidades de monosacáridos unidas entre sí. Los tres polisacáridos más importantes son el **almidón**, que se encuentra en las plantas; el **glucógeno**, que se encuentra en los mamíferos y la **celulosa**, que se encuentra también en las plantas. Los **lípidos** son moléculas pequeñas derivadas del glicerol y de los ácidos grasos que componen las grasas, los aceites y los **fosfolípidos**. Los ácidos grasos pueden ser *saturados*, *insaturados*, *cis* o *trans* dependiendo de sus fórmulas y estructuras químicas.

Sección 25.10 Los **ácidos nucleicos** son biopolímeros que portan la información genética necesaria para la reproducción celular; controlan también el desarrollo celular a través del control de la síntesis de las proteínas. Las unidades básicas estructurales de estos biopolímeros son los **nucleótidos**. Existen dos tipos de ácidos nucleicos, el **ácido ribonucleico (ARN)** y el **ácido desoxirribonucleico (ADN)**. Estas sustancias constan de un esqueleto polimérico de grupos alternados de fosfatos y azúcar ribosa o desoxirribosa, con bases orgánicas enlazadas a las moléculas de azúcar. El polímero de ADN es una hélice de doble cadena (**hélice doble**) unida mediante un enlace por puente de hidrógeno entre dos bases orgánicas situadas una frente a la otra en las dos cadenas. El enlace por puente de hidrógeno entre los pares de bases específicos es la clave para la duplicación genética y la síntesis de las proteínas.

CONCEPTOS CLAVE

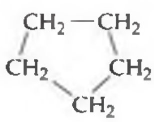
- Dibujar las estructuras de los hidrocarburos de acuerdo con sus nombres y escribir los nombres de los hidrocarburos de acuerdo con sus estructuras.
- Conocer las estructuras de los grupos funcionales: alqueno, alquino, alcohol, carbonilo, éter, aldehído, cetona, ácido carboxílico, amina, amida.
- Distinguir entre las reacciones de adición y las reacciones de sustitución.
- Comprender que hace a un compuesto quiral y reconocer una sustancia quiral.
- Reconocer los aminoácidos y comprender de qué manera forman péptidos y proteínas mediante la formación de enlace amida.
- Comprender la diferencia entre la estructura primaria, secundaria y terciaria de las proteínas.
- Ser capaz de explicar las diferencias entre los péptidos de hélice α y hoja β y las estructuras de las proteínas.
- Comprender la diferencia entre las estructuras del almidón y la celulosa.
- Clasificar las moléculas como sacáridos o lípidos de acuerdo con sus estructuras.
- Comprender la diferencia entre *cis* y *trans*, y ácidos grasos saturados e insaturados.
- Comprender la estructura de los ácidos nucleicos.

VISUALIZACIÓN DE CONCEPTOS

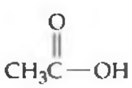
25.1 ¿Cuál de las siguientes moléculas es insaturada? [Sección 25.2]

$CH_3CH_2CH_2CH_3$

(a)



(b)



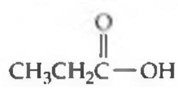
(c)

$CH_3CH{=}CHCH_3$

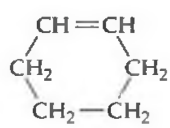
(d)

25.2 ¿Cuál de las siguientes moléculas experimentarán una reacción de adición con más facilidad? [Sección 25.3]

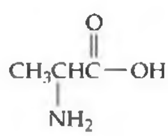
(a)



(b)

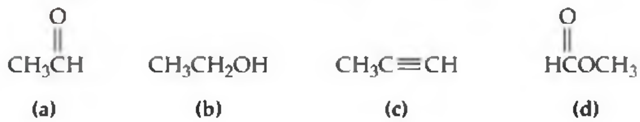


(c)

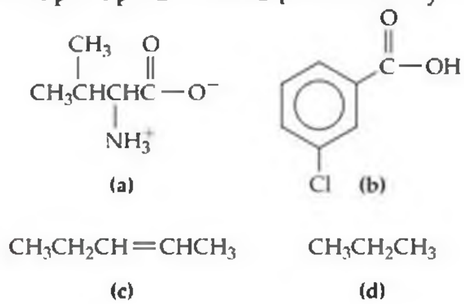


(d)

25.3 ¿Cuál de los siguientes compuestos espera que tenga el punto de ebullición más alto? [Sección 25.4]



25.4 ¿Cuál de los siguientes compuestos es capaz de poseer isomería? En cada caso en donde la isomería sea posible, identifique el tipo o tipos de isomería. [Secciones 25.3 y 25.4]

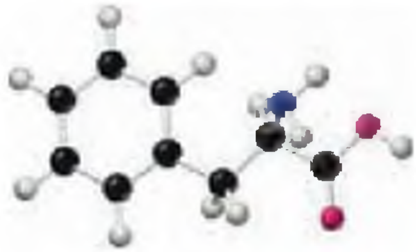


25.5 A partir del análisis de los siguientes modelos moleculares de esferas y barras, elija la sustancia que **(a)** se puede hidrolizar para formar una disolución que contenga glucosa, **(b)** es capaz de formar un zwitterion, **(c)** es uno de las cuatro bases presente en el DNA, **(d)** reacciona con un ácido para formar un estér, **(e)** es un lípido. [Secciones 25.6-25.10]

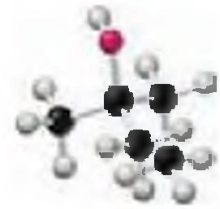
(i)

(ii)

(iii)

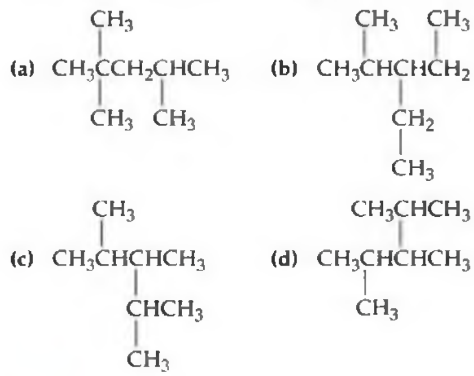


(iv)



(v)

25.6 Todas las estructuras que tienen la misma fórmula molecular, C_8H_{18}. ¿Cuáles estructuras son la misma molécula? (*Sugerencia*: una manera de hacer esto es determinar el nombre químico para cada uno). [Sección 25.3]



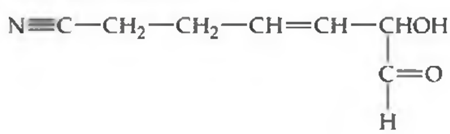
EJERCICIOS

Introducción a los compuestos orgánicos; hidrocarburos

25.7 Prediga los valores ideales para los ángulos de enlace en torno de cada átomo de carbono en la siguiente molécula. Indique la hibridación de los orbitales para cada carbono.

$$CH_3CCCH_2COOH$$

25.8 Identifique los átomos de carbono en la estructura que aparece a continuación y que tienen las siguientes hibridaciones: **(a)** sp^3, **(b)** sp, **(c)** sp^2.



25.9 ¿Se considera que el monóxido de carbono o el amoniaco son moléculas orgánicas?, ¿por qué si o por qué no?

25.10 Los compuestos orgánicos que contienen enlaces C—O y C—Cl son más reactivos que los hidrocarburos alcanos sencillos. Considerando los valores comparativos de las energías de enlace de C—H, C—C, C—O y C—Cl (Tabla 8.4), ¿por qué sucede esto?

25.11 **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre un alcano de cadena lineal y un alcano de cadena ramificada? **(b)** ¿Cuál es la diferencia entre un alcano y un grupo alquilo? **(c)** ¿Por qué se dice que los alcanos son saturados? **(d)** Escriba un ejemplo de una molécula insaturada.

25.12 ¿Cuáles características estructurales ayudan a identificar un compuesto como **(a)** un alcano, **(b)** un cicloalquano, **(c)** un alqueno, **(d)** un alquino, **(e)** un hidrocarburo saturado, **(f)** un hidrocarburo aromático?

25.13 Escriba la fórmula molecular de un hidrocarburo que contiene cinco átomos de carbono que sea **(a)** un alcano, **(b)** un cicloalcano, **(c)** un alqueno, **(d)** un alquino. ¿Cuáles son hidrocarburos saturados y cuáles son insaturados?

25.14 Escriba la fórmula molecular de un cicloalcano, un cicloalqueno, un alquino lineal y un hidrocarburo aromático que contiene en cada caso seis átomos de carbono. ¿Cuáles son los hidrocarburos saturados y cuáles son los hidrocarburos insaturados?

25.15 Las enedinas son tipos de compuestos que incluyen algunos medicamentos antibióticos. Dibuje la estructura de un fragmento "enedina" que contiene seis carbonos en una sola fila. (*Sugerencia*: "di" significa "dos").

25.16 Escriba la fórmula general de un cicloalqueno cualquiera, es decir, un hidrocarburo cíclico con un enlace doble.

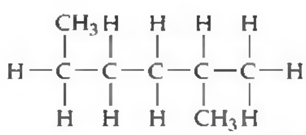
25.17 Escriba las fórmulas estructurales condensadas para tantos alquenos y alquinos como considere que tengan la fórmula molecular C_6H_{10}.

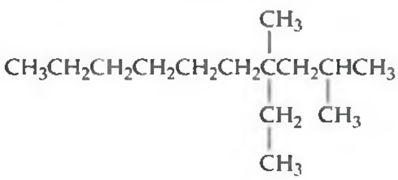
25.18 Dibuje todos los posible isómeros estructurales no cíclicos del C_5H_{10}. Escriba el nombre de cada compuesto.

25.19 ¿Cuáles son los orbitales híbridos característicos utilizados por el **(a)** carbono en un alqueno, **(b)** carbono en un enlace doble en un alqueno, **(c)** carbono en el anillo de benceno, **(d)** carbono en un enlace triple en un alquino?

25.20 ¿Cuáles son los ángulos de enlace aproximados **(a)** en torno al carbono en un alcano, **(b)** en torno a un átomo de carbono de enlace doble en un alqueno, **(c)** en torno a un átomo de carbono de enlace triple en un alquino?

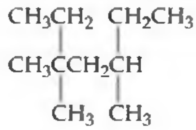
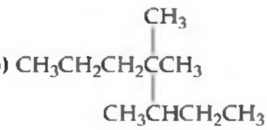
25.21 Dibuje la fórmula estructural o escriba el nombre, como sea más apropiado, para los siguientes:

(a) 

(b) 

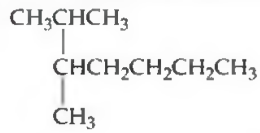
(c) 2-metilheptano
(d) 4-etil-2,3-dimetiloctano
(e) 1,2-dimetilciclohexano

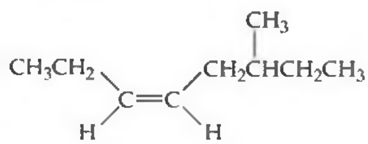
25.22 Dibuje la fórmula estructural o escriba el nombre, lo que sea apropiado, para los siguientes:

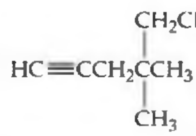
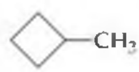
(a) 
(b) 

(c) 2,5,6-trimetilnonano
(d) 3-propil-4,5-metildecano
(e) 1-etil-3-metilciclohexano

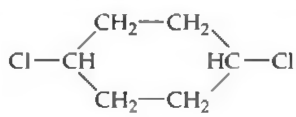
25.23 Escriba el nombre de los siguientes compuestos:

(a) 

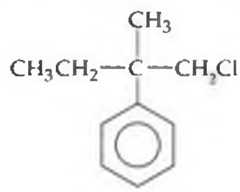
(b) 
(c)

(d) 
(e) 

25.24 Escriba el nombre de los siguientes compuestos:

(a) 
(b) HC≡C—CH_2—Cl

(c) *trans*-CH_3CH=$CHCH_2CH_2CH_3$

(d) 

(e) *cis*-CH_2=CH—CH=CH—CH_2Cl

25.25 ¿Por qué es posible la isomería geométrica para los alquenos, pero no para los alcanos y los alquinos?

25.26 Dibuje todos los isómeros geométricos y estructurales del buteno y escriba sus nombres.

25.27 Indique si cada una de las siguientes moléculas es capaz de presentar isomería geométrica (cis-trans). Para aquellas que sí, dibuje las estructuras: **(a)** 1,1-dicloro-1-buteno, **(b)** 2,4-dicloro-2-buteno, **(c)** 1,4-dicloro-benceno, **(d)** 4,5-dimetil-2-pentino.

25.28 Dibuje todos los isómeros geométricos distintos del 2,4-hexadieno.

25.29 ¿Cuál es el índice de octano de una mezcla de 35% de heptano y 65% de isooctano?

25.30 Describa dos maneras en las cuales se puede incrementar el índice de octano de una gasolina formada por alcanos.

Reacciones de los hidrocarburos

25.31 **(a)** ¿Cuál es la diferencia entre una reacción de sustitución y una reacción de adición?, ¿cuál de ellas se puede observar por lo general con los alquenos y cuál con los hidrocarburos aromáticos? **(b)** Mediante el uso de las fórmulas estructurales condensadas, escriba las ecuaciones balanceadas para la reacción de adición del 2-penteno con Br_2 y escriba el nombre del compuesto que resulta. **(c)** Escriba una ecuación química balanceada para la reacción de sustitución del Cl_2 con benceno para formar *para*-diclorobenceno en presencia de $FeCl_3$ como catalizador.

25.32 Mediante el uso de fórmulas estructurales condensadas, escriba una ecuación química balanceada para cada una de las siguientes reacciones: **(a)** hidrogenación de ciclohexano; **(b)** adición de H_2O al *trans*-2-penteno mediante el uso de H_2SO_4 como un catalizador (dos productos); **(c)** reacción de 2-cloropropano con benceno en presencia de $AlCl_3$.

25.33 **(a)** Cuando se trata al ciclopropano con HI, se forma 1-yodopropano. No ocurre un tipo de reacción similar con el ciclopenteno o el ciclohaxano. ¿Cómo explica la reactividad del ciclopropano? **(b)** Sugiera un método para preparar etilbenceno, comenzando con el benceno y el etileno como únicos reactivos orgánicos.

25.34 **(a)** Una prueba de la presencia de un alqueno es la adición de una pequeña cantidad de bromo, un líquido rojo-café, y observar la desaparición del dicho color. Esta prueba no funciona para detectar la presencia de un hidrocarburo aromático. Explique su respuesta. **(b)** Escriba una serie de reacciones que den como resultado *para*-bromoetilbenceno, comenzando con benceno y usando otros reactivos necesarios. ¿Qué productos isoméricos adicionales se podrían formar?

25.35 La ley de velocidad para la adición de Br_2 a un alqueno es de primer orden en Br_2 y de primer orden en el alqueno. ¿Prueba este hecho que el mecanismo de adición del Br_2 al alqueno se lleva a cabo de la misma manera que para la adicción de HBr? Explique su respuesta.

25.36 Describa el intermediario que se piensa que se forma en la adición de un halogenuro de hidrógeno a un alqueno, mediante el uso de ciclohexeno como el alqueno en su descripción.

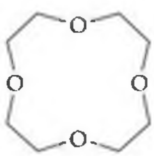
25.37 El calor de combustión molar del ciclopropano gaseoso es −2089 kJ/mol; el del ciclopentano gaseoso es −3317 kJ/mol. Calcule el calor de combustión por grupo CH_2 en los dos casos y explique las diferencias.

25.38 El calor de combustión del decahidronaftaleno ($C_{10}H_{18}$) es −6286 kJ/mol. El calor de combustión del naftaleno ($C_{10}H_8$) es −5157 kJ/mol (en ambos casos $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ son los productos). Mediante el uso de estos datos y los del apéndice C, calcule el calor de hidrogenación del naftaleno. ¿Este valor da alguna evidencia para el carácter aromático del naftaleno?

Grupos funcionales y quiralidad

25.39 Identifique los grupos funcionales de cada uno de los siguientes compuestos:

(a) $H_3C—CH_2—OH$

(b) 

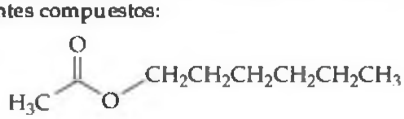
(c) $H_3C—N(H)—CH_2CH=CH_2$

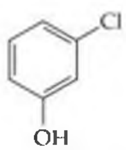
(d)

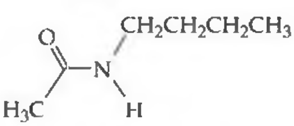
(e) $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$

(f) CH_3CCCH_2COOH

25.40 Identifique los grupos funcionales de cada uno de los siguientes compuestos:

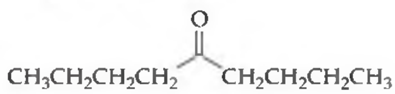
(a) 

(b) 

(c) 

(d)

(e)

(f) 

25.41 Escriba la fórmula estructural para **(a)** un aldehído que es isómero de la acetona, **(b)** un éter que es isómero del 1-propanol.

25.42 **(a)** Escriba la fórmula empírica y la fórmula estructural para un éter cíclico que contiene cuatro átomos de carbono en el anillo. **(b)** Escriba la fórmula estructural para un compuesto de cadena lineal que es un isómero estructural de su respuesta en el inciso (a).

25.43 El nombre IUPAC de un ácido carboxílico se basa en el nombre del hidrocarburo con el mismo número de átomos de carbono. Se agrega la terminación *-ico*, como en el ácido etanóico, que es el nombre IUPAC para el ácido acético. Dibuje la estructura de los siguientes ácidos: **(a)** ácido metanoico, **(b)** ácido pentanoico y **(c)** ácido 2-cloro-3-metildecanoico.

25.44 Los aldehídos y las cetonas se pueden nombrar de manera sistemática mediante el conteo de átomos de carbono (que incluye el carbono del carbonilo) que contienen. El nombre del aldehído o la cetona se basa en el hidrocarburo con el mismo número de átomos de carbono. Se adiciona la terminación *-al* apropiada para el aldehído o *-ona* para la cetona. Dibuje las fórmulas estructurales para los siguientes aldehídos o cetonas: **(a)** propanal, **(b)** 2-pentanona, **(c)** 3-metil-2-butanona, **(d)** 2-metilbutanal.

25.45 Dibuje la estructura condesada de los compuestos formados por reacciones de condensación entre **(a)** el ácido benzoico y el etanol, **(b)** el ácido etanóico y la metilamina, **(c)** ácido acético y fenol. Escriba el nombre del compuesto en cada caso.

25.46 Dibuje las estructuras condensadas de los compuestos formados a partir de **(a)** ácido butanóico y metanol, **(b)** ácido benzóico y 2-propanol, **(c)** ácido propanóico y dimetilamina. Escriba el nombre del compuesto en cada caso.

25.47 Escriba una ecuación química balanceada para la saponificación mediante las fórmulas estructurales condensadas (hidrólisis básica) de **(a)** propionato de metilo, **(b)** acetato de fenilo.

25.48 Escriba una ecuación química balanceada mediante fórmulas estructurales condensadas para **(a)** la formación del propionato de metilo a partir del ácido y el alcohol apropiados, **(b)** la saponificación (hidrólisis básica) del benzoato de metilo.

25.49 ¿Esperaría que el ácido acético puro sea una sustancia enlazada fuertemente por enlaces por puente de hidrógeno?, ¿de qué manera los puntos de fusión y ebullición de la sustancia (vea el recuadro "La química en acción" en la pág. 1076 para los datos), respaldan su respuesta?

25.50 El anhídrido acético se forma a partir de ácido acético en una reacción de condensación que tiene que ver con la eliminación de una molécula de agua de entre dos moléculas de ácido acético. Escriba la ecuación química para este proceso y muestre la estructura del anhídrido acético.

25.51 Escriba la formula estructural condensada para cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** 2-pentanol, **(b)** 1,2-propanodiol, **(c)** acetato de etilo, **(d)** difenilcetona, **(e)** metiletileter.

25.52 Escriba la fórmula estructural condensada para cada uno de los siguientes compuestos: **(a)** 3,3-diclorobutiraldehido, **(b)** metilfenilcetona, **(c)** ácido *para*-bromobenzoico, **(d)** éter metil-*trans*-2-butenilo, **(e)** *N*, *N*-dimetil-benzamida.

25.53 Escriba la estructura para el 2-bromo-2-cloro-3-metilpentano, e indique cualquier carbono(s) quiral(es) en la molécula.

25.54 ¿Tiene el 3-cloro-3-metilhexano isómeros ópticos? ¿Por qué sí o por qué no?

Proteínas

25.55 **(a)** ¿Qué es un aminoácido? **(b)** ¿Cómo reaccionan los aminoácidos para formar proteínas? **(c)** Dibuje el enlace que une a los aminoácidos entre sí en las proteínas. ¿Cómo se le llama a lo anterior?

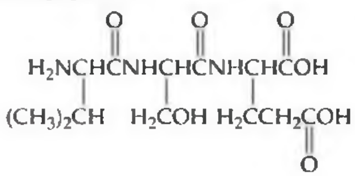
25.56 ¿Qué propiedades del lado de las cadenas (Grupos R) de los aminoácidos son importantes al afectar el comportamiento bioquímico general de los aminoácidos? Escriba ejemplos para ilustrar su respuesta.

25.57 Dibuje los dos dipéptidos posibles formados por las reacciones de condensación entre la leucina y el triptófano.

25.58 Escriba una ecuación química para la formación de metionilglicina a partir de sus aminoácidos constituyentes.

25.59 **(a)** Dibuje la estructura condensada del tripéptido Gly-Gly-His. **(b)** ¿Cuántos tripéptidos diferentes se pueden formar a partir de los aminoácidos glicina e histidina? Escriba la abreviatura de cada uno de estos tripéptidos, utilice el código de tres letras para los aminoácidos.

25.60 **(a)** ¿Cuáles aminoácidos se obtienen mediante la hidrólisis del siguiente tripéptido?



(b) ¿Cuántos tripéptidos diferentes se pueden formar mediante los aminoácidos glicina, serina y ácido glutámico? Escriba la abreviatura para cada uno de los siguientes tripéptidos, y utilice el código de tres letras para los aminoácidos.

[25.61] **(a)** Describa las estructuras primaria, secundaria y terciaria de las proteínas. **(b)** Las *estructuras cuaternarias* de las proteínas se originan si dos o más polipéptidos más pequeños o proteínas se asocian entre sí para formar una estructura proteínica general más grande. La asociación se debe al mismo enlace por puente de hidrógeno, electroestática y fuerzas de dispersión que ya hemos visto. La hemoglobina, la proteína que se utiliza para transportar las moléculas de oxígeno en la sangre, es un ejemplo de una proteína que tiene una estructura cuaternaria. La hemoglobina es un tetramero; está hecho de cuatro polipéptidos más pequeños, dos "alfas" y dos "betas" (estos nombres no implican nada respecto al número de hélices alfa u hojas beta en los polipéptidos individuales). ¿Qué tipo de experimentos proporcionaría evidencia sonora de que la hemoglobina existe como un tetramero y no como una enorme cadena polipéptida? Es probable que tenga que revisar literatura química para descubrir las técnicas que los químicos y los bioquímicos utilizan para tomar estas decisiones.

25.62 ¿Cuál es la diferencia entre las estructuras secundarias hélice α y hoja β en las proteínas?

Carbohidratos y lípidos

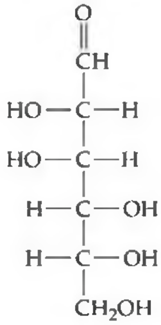
25.63 En sus propias palabras, defina los siguientes términos: **(a)** carbohidrato, **(b)** monosacárido, **(c)** disacárido, **(d)** polisacárido.

25.64 ¿Cuál es la diferencia entre la glucosa α y la glucosa β? Muestre la condensación de dos moléculas de glucosa para formar un disacárido con un enlace α; con un enlace β.

25.65 ¿Cuál es la fórmula empírica de la celulosa?, ¿cuál es la unidad que forma la base del polímero de la celulosa? ¿Qué forma de enlace une a estas unidades monoméricas?

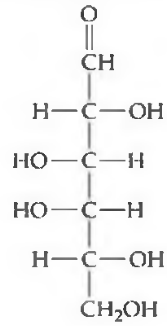
25.66 ¿Cuál es la fórmula empírica del glucógeno?, ¿cuál es la unidad que forma la base del polímero de glucógeno? ¿Qué forma de enlace une a estas unidades monoméricas?

25.67 La fórmula estructural para la forma lineal de la D-manosa es la siguiente:



(a) ¿Cuántos carbonos quirales están presentes en la molécula? **(b)** Dibuje la forma de la estructura del anillo de seis miembros de este azúcar.

25.68 La fórmula estructural de la forma lineal de la galactosa es:



(a) ¿Cuántos carbonos quirales están presentes en la molécula? **(b)** Dibuje la forma de la estructura del anillo de seis miembros de este azúcar.

25.69 Describa las estructuras químicas de los lípidos y de los fosfolípidos. ¿Por qué los fosfolípidos pueden formar una bicapa en el agua?

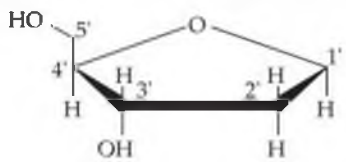
25.70 Mediante los datos de la tabla 8.4 sobre las energías de enlace, muestre que mientras más enlaces C—H tenga una molécula comparados con los enlaces C—O y O—H, más energía puede almacenar.

Ácidos nucleicos

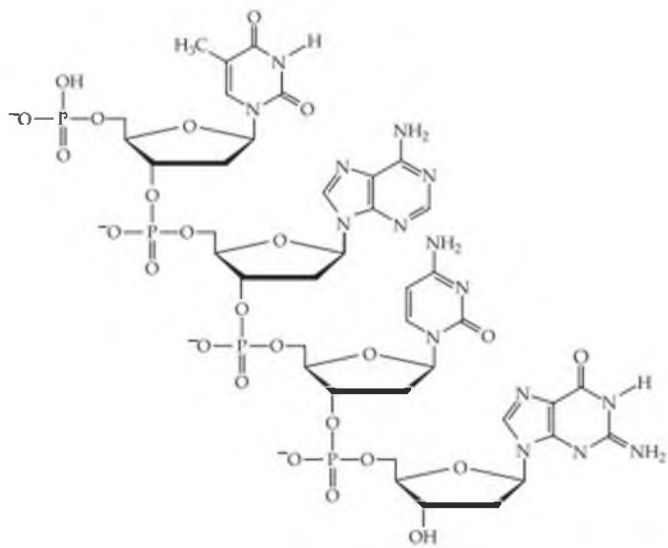
25.71 La adenina y la guanina son miembros de un tipo de moléculas conocidas como *purinas*; tienen dos anillos en su estructura. Por otro lado, la timina y la citosina, son *pirimidinas*, y tiene solamente un anillo en su estructura. Prediga cuál tiene las fuerzas de dispersión mayores en una disolución acuosa, las purinas o las pirimidinas.

25.72 Un nucleósido consta de una base orgánica del tipo que aparece en la sección 25.10, enlazado a la ribosa o a la desoxirribosa. Dibuje la estructura de la desoxiguanosina, formada a partir de la guanina y la desoxirribosa.

25.73 Tal como con los aminoácidos en una proteína se listan en orden desde el extremo del amino al extremo del ácido carboxílico (la *secuencia de la proteína*), las bases en los ácidos nucleicos se listan en orden de 5′ a 3′, en donde los números hacen referencia a la posición de los carbonos en los azúcares (que aparecen a continuación para la desoxirribosa):



La base está enlazada al azúcar en el carbono 1′. El extremo 5′ de la secuencia del ADN es un fosfato de un grupo OH, y el extremo 3′ de la secuencia de ADN es el grupo OH. ¿Cuál es la secuencia de ADN para la molécula que aparece a continuación?



25.74 Cuando se analizan muestras de ADN de doble cadena, la cantidad de adenina presente es igual a la de la timina. De manera similar, la cantidad de guanina es igual a la de la citosina. Explique la importancia de estas observaciones.

25.75 Imagine una cadena de ADN sencillo que contiene una sección con la siguiente secuencia de bases: 5′-GCATTGGC-3′. ¿Cuál es la secuencia de bases de la cadena complementaria? (Las dos cadenas del ADN se unirán de manera *antiparalela*: es decir, 5′-TAG-3′ se enlaza con 3′-ATC-5′).

25.76 Explique las diferencias químicas entre el ADN y el ARN.

EJERCICIOS ADICIONALES

25.77 Dibuje las fórmulas estructurales condensadas para dos moléculas diferentes con la fórmula C_3H_4O.

25.78 ¿Cuántos isómeros estructurales existen para una cadena lineal de carbonos de cinco miembros con un enlace doble?, ¿y para una cadena lineal de carbonos de seis miembros con dos enlaces dobles?

25.79 No se conocen compuestos cíclicos estables con tamaños de anillos de siete o menos que tienen un enlace de alquino en el anillo. ¿Por qué sucede esto?, ¿puede un anillo con un mayor número de átomos de carbono dar cabida a un enlace alcalino? Explique su respuesta.

25.80 Escriba las fórmulas estructurales condensadas para los isómeros cis y trans del 2-penteno. ¿Puede el ciclopenteno presentar isomería cis-tans? Explique su respuesta.

25.81 Aunque existen análogos de silicio para los alcanos, los análogos de silicio de los alquenos o de los alquinos son prácticamente desconocidos. Sugiera una explicación.

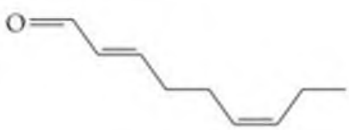
25.82 Si una molécula es un "eno-ona", ¿qué grupos funcionales debe tener?

25.83 Escriba las fórmulas estructurales para todos alcoholes que pueda considerar que tengan la fórmula empírica C_3H_6O.

[25.84] El dinitrometano $CH_2(NO_2)_2$, es una sustancia reactiva peligrosa que se descompone con facilidad al calentarse. Por otro lado, el diclorometano es relativamente no reactivo. ¿Por qué el compuesto nitro es tan reactivo comparado con el compuesto cloro? (*Sugerencia*: considere el número de oxidación de los átomos involucrados y los posibles productos de descomposición).

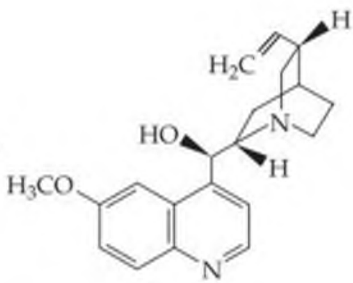
25.85 Identifique cada uno de los grupos funcionales en las siguientes moléculas:

(a)



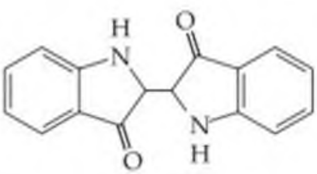
(Responsable del olor de los pepinos)

(b)



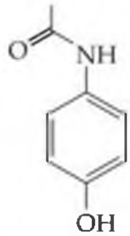
(Quinina – un medicamento antimalaria)

(c)



(Índigo – un tinte azul)

(d)

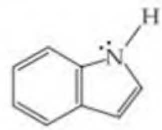


(Acetaminofeno – aka Tylenol)

25.86 Escriba una fórmula estructural condensada para cada uno de los siguientes: **(a)** un ácido con la fórmula $C_4H_8O_2$, **(b)** una cetona cíclica con la fórmula C_5H_8O, **(c)** un compuesto dihidroxilado con fórmula $C_3H_8O_2$, **(d)** un éster cíclico con fórmula $C_5H_8O_2$.

25.87 Aunque tanto los ácidos carboxílicos como los alcoholes contienen un grupo —OH, uno es ácido en agua y el otro no lo es. Explique la diferencia.

[25.88] El indol tiene un olor bastante desagradable en altas concentraciones pero tiene un olor floral placentero cuando se encuentra muy diluido. Tiene la siguiente estructura:



El indol es una molécula plana. El nitrógeno es una base muy débil, con una K_b de 2×10^{-12}. Explique cómo esta información indica que la molécula de indol es de carácter aromático.

25.89 Localice los átomos quirales de carbono, si los hay, en cada una de las siguientes sustancias:

(a) $HOCH_2CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_2OH$

(b) $HOCH_2\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}H}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}CH_2OH$

(c) $H\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{O}C}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}H}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}C_2H_5$

25.90 ¿Cuál de los siguientes péptidos tiene una carga neta positiva a pH 7? **(a)** Gly-Ser-Lys, **(b)** Pro-Leu-Ile, **(c)** Phe-Tyr-Asp.

25.91 El glutatión es un tripéptido que se encuentra en la mayor parte de las células vivas. La hidrólisis parcial produce Cys-Gly y Glu-Cys. ¿Qué estructuras son posibles para el glutatión?

25.92 El almidón, el glucógeno y la celulosa son polímeros de la glucosa. ¿Cuáles son las diferencias estructurales entre ellos?

25.93 Los monosacáridos se pueden categorizar en términos del número de átomos de carbono (las pentosas tienen cinco carbonos y las hexosas tienen seis carbonos) y de acuerdo a si contienen un aldehído (prefijo *aldo-*, como en la aldopentosa) o el grupo de las cetonas (prefijo *ceto-*, como en la cetopentosa). Clasifique la glucosa y la fructusa de esta manera.

25.94 ¿Puede una cadena de ADN enlazarse a una cadena de ARN complementario? Explique su respuesta.

EJERCICIOS DE INTEGRACIÓN

25.95 Explique por qué el punto de ebullición del etanol (78 °C) es mucho más alto que el de su isómero, éter dimetílico (−25 °C) y por qué el punto de ebullición de CH_2F_2 (−52 °C) está mucho más arriba que el del CH_4 (−128 °C).

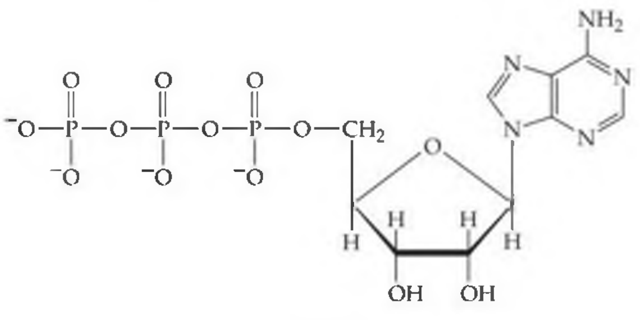
[25.96] En un análisis elemental se descubre que un compuesto orgánico desconocido contiene 68.1% de carbono, 13.7% de hidrógeno y 18.2% de oxígeno en masa. Es ligeramente soluble en agua. Una oxidación cuidadosa se convierte en un compuesto que se comporta químicamente como una cetona y contiene 69.7% de carbono, 11.7% de hidrógeno y 18.6% de oxígeno en masa. Indique dos o más estructuras razonables para el elemento desconocido.

25.97 Se analiza un compuesto orgánico y se encuentra que contiene 66.7% de carbono, 11.2% de hidrógeno y 22.1% de oxígeno en masa. El compuesto hierve a 79.6 °C. A 100 °C y 0.970 atm, el vapor tiene una densidad de 2.28 g/L. El compuesto tiene un grupo carbonilo y no se puede oxidar a un ácido carboxílico. Sugiera una estructura para el compuesto.

[25.98] Se encuentra que una sustancia desconocida contiene sólo carbono e hidrógeno. Es un líquido que hierve a 49 °C a una presión de 1 atm. En el análisis se encuentra que contiene 85.7% de carbono y 14.3% de hidrógeno en masa. A 100 °C y 735 torr, el vapor de este compuesto desconocido tienen una densidad de 2.21 g/L. Cuando se disuelve en una disolución de hexano y se agrega agua de bromo, no ocurre reacción. ¿Cuál es la identidad del compuesto desconocido?

25.99 La energía libre estándar de formación de la glicina sólida es de −369 kJ/mol, mientras que la de la glicilglicina es de −488 kJ/mol. ¿Cuál es la $\Delta G°$ para la condensación de la glicina para formar glicilglicina?

25.100 Una de las moléculas más importantes en los sistemas bioquímicos es el trifosfato de adenosina (ATP, por sus siglas en inglés), para la cual la estructura es



ATP

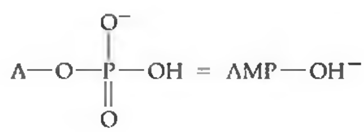
El ATP es el principal portador de la energía bioquímica. Se considera un compuesto rico en energía debido a que la hidrólisis del ATP genera difosfato de adenosina (ADP) y el fosfato inorgánico es espontáneo bajo condiciones bioquímicas acuosas. **(a)** Escriba una ecuación química balanceada para la reacción del ATP con agua para generar ADP y un ion fosfato inorgánico [*Sugerencia*: las reacciones de hidrólisis son exactamente el inverso de las reacciones de condensación (Sección 22.8)]. **(b)** ¿Qué espera para el signo del cambio de energía libre de esta reacción? **(c)** El ADP puede experimentar hidrólisis adicional. ¿Qué esperaría para el producto de esta reacción?

25.101 Un aminoácido típico con un grupo amino y un grupo de ácido carboxílico, como la serina (Figura 25.23), puede existir en agua en diversas formas iónicas. **(a)** Sugiera las formas del aminoácido a pH bajo y a pH alto. **(b)** Por lo general los aminoácidos tienen dos valores de pK_a, uno en el intervalo de 2 a 3 y el otro en el intervalo de 9 a 10. Por ejemplo, la serina tiene valores de pK_a de 2.19 y 9.21. Mediante el uso de especies como el ácido acético y el amoniaco como modelos, sugiera el origen de los dos valores de pK_a. **(c)** El ácido glutámico es un aminoácido que tiene tres pK_as: 2.10, 4.07 y 9.47. Dibuje la estructura del ácido glutámico y asigne cada pK_a en la parte apropiada de la molécula.

[25.102] La proteína ribonucleasa A en su forma nativa, o más estable, está plegada en una forma globular compacta. **(a)** ¿La forma nativa tiene mayor o menor energía libre que la forma desnaturalizada, en la cual la proteína es una cadena extendida? (b) ¿Cuál es el signo del cambio de entropía yendo de la forma desnaturalizada a la forma plegada? **(c)** En la forma plegada, la ribonucleasa A tiene cuatro enlaces —S—S— que forman un puente entre las partes de la cadena, como aparece en la figura siguiente. ¿Qué efecto predice que tienen estos cuatro enlaces sobre la energía libre y la entropía de la forma plegada comparada con una estructura plegada hipotética que no posee los cuatro enlaces —S—S—? Explique su respuesta. **(d)** Un agente reductor débil convierte los cuatro enlaces —S—S— en ocho enlaces —S—H. ¿Qué efecto predice que tendrá esto sobre la estructura terciaria y la entropía de la proteína? **(e)** ¿Cuál aminoácido debe estar presente para que los enlaces —SH existan en la ribonucleasa A?

Ribonucleasa A nativa

25.103 El monoanión del monofosfato de adenosina (AMP, por sus siglas en inglés) es un intermediario en el metabolismo del fosfato:



donde A = adenosina. Si el pK_a para este anión es 7.21, ¿cuál es la relación de $[AMP—OH^-]$ a $[AMP—O^{2-}]$ en la sangre a pH 7.4?

APÉNDICE A

Operaciones matemáticas

A.1 NOTACIÓN EXPONENCIAL

Con frecuencia los números que se utilizan en química o son demasiado largos o demasiado pequeños. Dichos números se expresan de manera conveniente en la forma

$$N \times 10^n$$

donde N es un número entre 1 y 10, y n es el exponente. A continuación aparecen algunos ejemplos de esta *notación exponencial*, a la que también se le llama *notación científica*:

1,200,000 es 1.2×10^6 (se lee "uno punto dos por diez a la sexta potencia")

0.000604 es 6.04×10^{-4} (se lee "seis punto cero cuatro por diez a la menos cuatro")

Un exponente positivo, como en el primer ejemplo, nos indica cuántas veces se multiplica un número por 10 para obtener el número en su forma desarrollada:

$$1.2 \times 10^6 = 1.2 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \quad \text{(seis dieces)}$$
$$= 1{,}200{,}000$$

También es apropiado pensar en el *exponente positivo* como en el número de lugares que se debe mover el punto decimal hacia la *izquierda* para obtener un número mayor que 1 y menor que 10: si comenzamos con 3450 y movemos el punto decimal tres lugares hacia la izquierda, terminamos con 3.45×10^3.

De forma similar, un exponente negativo indica cuántas veces se debe dividir un número entre 10 para obtener su forma desarrollada.

$$6.04 \times 10^{-4} = \frac{6.04}{10 \times 10 \times 10 \times 10} = 0.000604$$

Es conveniente pensar en el *exponente negativo* como en el número de lugares que se debe mover el punto decimal hacia la *derecha* para obtener un número mayor que 1 pero menor que 10: si comenzamos con 0.0048 y movemos el punto decimal tres lugares hacia la derecha, terminamos con 4.8×10^{-3}.

En el sistema de la notación exponencial, con cada desplazamiento del punto decimal un lugar hacia la derecha, el exponente *disminuye* en 1:

$$4.8 \times 10^{-3} = 48 \times 10^{-4}$$

De forma similar, con cada desplazamiento del punto decimal un lugar hacia la izquierda, el exponente *aumenta* en 1:

$$4.8 \times 10^{-3} = 0.48 \times 10^{-2}$$

Muchas calculadoras científicas tienen una tecla identificada como EXP o EE, la cual se utiliza para introducir números en notación exponencial. Para introducir el número 5.8×10^3 en dichas calculadoras, la secuencia de teclas es

[5] [·] [8] [EXP] (o [EE]) [3]

En algunas calculadoras la pantalla mostrará 5.8, luego un espacio, seguido por 03, el exponente. En otras calculadoras, aparece un pequeño 10 con un exponente 3.

Para introducir un exponente negativo, utilice la tecla identificada como +/−. Por ejemplo, para introducir el número 8.6×10^{-5}, la secuencia de teclas es

8 · 6 EXP +/− 5

Al introducir un número en notación exponencial, no digite el 10 si utiliza la tecla EXP o EE.

Al trabajar con exponentes, es importante recordar que $10^0 = 1$. Las siguientes reglas son útiles para llevar los exponentes a través de los cálculos.

1. *Suma y resta* Para sumar o restar los números expresados en notación exponencial, las potencias de 10 deben ser iguales.

$$\begin{aligned}(5.22 \times 10^4) + (3.21 \times 10^2) &= (522 \times 10^2) + (3.21 \times 10^2)\\ &= 525 \times 10^2 \quad \text{(3 cifras significativas)}\\ &= 5.25 \times 10^4\\ (6.25 \times 10^{-2}) - (5.77 \times 10^{-3}) &= (6.25 \times 10^{-2}) - (0.577 \times 10^{-2})\\ &= 5.67 \times 10^{-2} \quad \text{(3 cifras significativas)}\end{aligned}$$

Cuando utilice una calculadora para sumar o restar, no tiene que preocuparse por tener números con los mismos exponentes, ya que la calculadora lo resuelve de forma automática.

2. *Multiplicación y división* Cuando se multiplican los números expresados en notación exponencial, se suman los exponentes; para dividir números expresados en notación exponencial, el exponente del denominador se resta del exponente del numerador.

$$\begin{aligned}(5.4 \times 10^2)(2.1 \times 10^3) &= (5.4)(2.1) \times 10^{2+3}\\ &= 11 \times 10^5\\ &= 1.1 \times 10^6\\ (1.2 \times 10^5)(3.22 \times 10^{-3}) &= (1.2)(3.22) \times 10^{5+(-3)} = 3.9 \times 10^2\\ \frac{3.2 \times 10^5}{6.5 \times 10^2} &= \frac{3.2}{6.5} \times 10^{5-2} = 0.49 \times 10^3 = 4.9 \times 10^2\\ \frac{5.7 \times 10^7}{8.5 \times 10^{-2}} &= \frac{5.7}{8.5} \times 10^{7-(-2)} = 0.67 \times 10^9 = 6.7 \times 10^8\end{aligned}$$

3. *Potencias y raíces* Cuando se eleva a una potencia o se obtiene una raíz de números expresados en notación exponencial, los exponentes se multiplican por la potencia. Para obtener las raíces de números expresados en notación exponencial, los exponentes se dividen entre la raíz.

$$\begin{aligned}(1.2 \times 10^5)^3 &= (1.2)^3 \times 10^{5\times3}\\ &= 1.7 \times 10^{15}\\ \sqrt[3]{2.5 \times 10^6} &= \sqrt[3]{2.5} \times 10^{6/3}\\ &= 1.3 \times 10^2\end{aligned}$$

Por lo general, las calculadoras científicas tienen teclas marcadas como x^2 y $\sqrt{x}$ para elevar al cuadrado o para obtener la raíz cuadrada de un número, respectivamente. Para elevar a una potencia o para obtener raíces más grandes, muchas calculadoras cuentan con teclas y^x y $\sqrt[x]{y}$ (o INV y^x). Por ejemplo, para realizar la operación $\sqrt[3]{7.5 \times 10^{-4}}$ en una calculadora, debe introducir 7.5×10^{-4} y presionar la tecla $\sqrt[x]{y}$ (o INV y luego la tecla y^x), introducir la raíz, 3, y por último oprimir =. El resultado es 9.1×10^{-2}.

EJERCICIO RESUELTO 1 | **Uso de la notación exponencial**

Realice cada una de las siguientes operaciones; si es posible utilice su calculadora:

(a) Escriba el número 0.00054 en notación exponencial estándar
(b) $(5.0 \times 10^{-2}) + (4.7 \times 10^{-3})$
(c) $(5.98 \times 10^{12})(2.77 \times 10^{-5})$
(d) $\sqrt[4]{1.75 \times 10^{-12}}$

SOLUCIÓN

(a) Debido a que el punto decimal se desplaza tres lugares hacia la derecha para convertir 0.0054 a 5.4, el exponente es −3:

$$5.4 \times 10^{-3}$$

Por lo general, las calculadoras científicas pueden convertir números a notación exponencial utilizando una o dos teclas. Consulte el manual de su calculadora para ver cómo se lleva a cabo esta operación.
(b) Para sumar estos números a mano, los debemos convertir al mismo exponente.

$$(5.0 \times 10^{-2}) + (0.47 \times 10^{-2}) = (5.0 + 0.47) \times 10^{-2} = 5.5 \times 10^{-2}$$

(Observe que los resultados tienen sólo dos cifras significativas). Para llevar a cabo esta operación en una calculadora, introducimos el primer número, oprimimos la tecla +, luego el segundo número y por último el signo =.
(c) Para realizar a mano esta operación, tenemos

$$(5.98 \times 2.77) \times 10^{12-5} = 16.6 \times 10^{7} = 1.66 \times 10^{8}$$

En una calculadora científica, introducimos 5.98×10^{12}, luego oprimimos la tecla ×, introducimos 2.77×10^{-5} y por último oprimimos la tecla =.
(d) Para realizar esta operación en una calculadora, introducimos el número, presionamos la tecla $\sqrt[x]{y}$ (o INV y las teclas y^x), introducimos 4 y oprimimos la tecla =. El resultado es 1.15×10^{-3}.

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Realice las siguientes operaciones:

(a) Escriba 67,000 en notación exponencial; muestre dos cifras significativas.
(b) $(3.378 \times 10^{-3}) - (4.97 \times 10^{-5})$
(c) $(1.84 \times 10^{15})(7.45 \times 10^{-2})$
(d) $(6.67 \times 10^{-8})^3$

Respuestas: **(a)** 6.7×10^4, **(b)** 3.328×10^{-3}, **(c)** 2.47×10^{16}, **(d)** 2.97×10^{-22}.

A.2 LOGARITMOS

Logaritmos comunes

El logaritmo común, o de base 10 (abreviados log) de cualquier número es la potencia a la que se debe elevar 10 para igualar al número. Por ejemplo, el logaritmo común de 1000 (se escribe log 1000) es 3, ya que elevar 10 a la tercera potencia es igual a 1000.

$$10^3 = 1000, \text{ por lo tanto, } \log 1000 = 3$$

Otros ejemplos son

$$\log 10^5 = 5$$
$$\log 1 = 0 \qquad \text{(recuerde que } 10^0 = 1)$$
$$\log 10^{-2} = -2$$

En estos ejemplos el logaritmo común se puede obtener por inspección. Sin embargo, no es posible obtener por inspección el logaritmo de un número como 31.25. El logaritmo de 31.25 es el número x que satisface la siguiente relación:

$$10^x = 31.25$$

La mayoría de las calculadoras electrónicas tienen una tecla identificada como LOG que se puede utilizar para obtener logaritmos. Por ejemplo, en muchas calculadoras obtenemos el valor de log 31.25 si introducimos 31.25 y oprimimos la tecla LOG. Obtenemos el siguiente resultado:

$$\log 31.25 = 1.4949$$

Observe que 31.25 es mayor que 10 (10^1) y menor que 100 (10^2). Por lo tanto, el valor de log 31.25 se encuentra entre log 10 y log 100, es decir, entre 1 y 2.

Cifras significativas y logaritmos comunes

En el caso del logaritmo común de una cantidad medida, el número de dígitos después del punto decimal es igual al número de cifras significativas del número original. Por ejemplo, si 23.5 es una cantidad medida (con tres cifras significativas), entonces $\log 23.5 = 1.371$ (tres cifras significativas después del punto decimal).

Antilogaritmos

El proceso para determinar el número que corresponde a cierto logaritmo se conoce como la obtención de un *antilogaritmo*. Es lo contrario a obtener un logaritmo. Por ejemplo, vimos que $\log 23.5 = 1.371$. Esto significa que el antilogaritmo de 1.371 es 23.5.

$$\log 23.5 = 1.371$$

$$\text{antilog } 1.371 = 23.5$$

El proceso de obtener el antilogaritmo de un número es el mismo que elevar 10 a una potencia igual a dicho número.

$$\text{antilog } 1.371 = 10^{1.371} = 23.5$$

Muchas calculadoras tienen una tecla identificada como 10^x que le permite obtener los antilogaritmos de manera directa. En otras, será necesario oprimir una tecla identificada como INV (de inverso), seguido por la tecla LOG.

Logaritmos naturales

Los logaritmos basados en el número e se llaman logaritmos naturales (abreviados ln), o de base e. El logaritmo natural de un número es la potencia a la que debe elevarse e (cuyo valor es 2.71828…) para igualar el número. Por ejemplo, el logaritmo natural de 10 es igual a 2.303.

$$e^{2.303} = 10, \text{ por lo tanto } \ln 10 = 2.303$$

Probablemente su calculadora tiene una tecla identificada como LN que le permite obtener los logaritmos naturales. Por ejemplo, para obtener el logaritmo natural de 46.8, introducimos 46.8 y oprimimos la tecla LN.

$$\ln 46.8 = 3.846$$

El antilogaritmo natural de un número es igual a e elevado a una potencia igual a ese número. Si su calculadora puede calcular logaritmos naturales, también podrá calcular los antilogaritmos naturales. En algunas calculadoras existe una tecla identificada como e^x que le permite calcular los antilogaritmos naturales de manera directa; en otras, será necesario oprimir primero la tecla INV seguida por la tecla LN. Por ejemplo, el antilogaritmo natural de 1.679 está dado por

$$\text{Antilogaritmo natural } 1.679 = e^{1.679} = 5.36$$

La relación entre los logaritmos comunes y los naturales es la siguiente:

$$\ln a = 2.303 \log a$$

Observe que el factor que relaciona a ambos, 2.303, es el logaritmo natural de 10, el cual calculamos arriba.

Operaciones matemáticas que involucran logaritmos

Debido a que los logaritmos son exponentes, las operaciones matemáticas que involucran logaritmos siguen las reglas para el uso de exponentes. Por ejemplo, el producto de z^a y z^b (donde z es cualquier número) está dado por

$$z^a \cdot z^b = z^{(a+b)}$$

De forma similar, el logaritmo (ya sea común o natural) de un producto es igual a la suma de los logaritmos de los números individuales.

$$\log ab = \log a + \log b \qquad \ln ab = \ln a + \ln b$$

En el caso del logaritmo de un cociente,

$$\log(a/b) = \log a - \log b \qquad \ln(a/b) = \ln a - \ln b$$

Utilizando las propiedades de los exponentes también es posible deducir las reglas para el logaritmo de un número elevado a una cierta potencia.

$$\log a^n = n \log a \qquad \ln a^n = n \ln a$$

$$\log a^{1/n} = (1/n) \log a \qquad \ln a^{1/n} = (1/n) \ln a$$

Problemas de pH

En química general con frecuencia se utilizan los logaritmos comunes para solucionar problemas de pH. El pH está definido como $-\log[H^+]$, donde $[H^+]$ es la concentración del ion hidrógeno en una disolución (Sección 16.4). El siguiente Ejercicio resuelto ilustra esta aplicación.

EJERCICIO RESUELTO 2 | Uso de logaritmos

(a) ¿Cuál es el pH de una disolución en la que la concentración del ion hidrógeno es 0.015 *M*?
(b) Si el pH de una disolución es 3.80, ¿cuál es la concentración del ion hidrógeno?

SOLUCIÓN

1. Contamos con el valor de $[H^+]$. Utilizamos la tecla LOG de la calculadora para obtener el valor de $\log[H^+]$. El pH se obtiene cambiando el signo del valor obtenido (asegúrese de cambiar el signo *después* de obtener el logaritmo).

$$[H^+] = 0.015$$

$$\log[H^+] = -1.82 \quad \text{(2 cifras significativas)}$$

$$pH = -(-1.82) = 1.82$$

2. Para obtener la concentración del ion hidrógeno cuando tenemos un pH dado, es necesario obtener el antilogaritmo de −pH.

$$pH = -\log[H^+] = 3.80$$

$$\log[H^+] = -3.80$$

$$[H^+] = \text{antilog}(-3.80) = 10^{-3.80} = 1.6 \times 10^{-4}\ M$$

EJERCICIO DE PRÁCTICA

Realice las siguientes operaciones: **(a)** $\log(2.5 \times 10^{-5})$, **(b)** ln 32.7, **(c)** antilog −3.47, **(d)** $e^{-1.89}$.
Respuestas: **(a)** −4.60, **(b)** 3.487, **(c)** 3.4×10^{-4}, **(d)** 1.5×10^{-1}.

A.3 ECUACIONES CUADRÁTICAS

Una ecuación algebraica de la forma $ax^2 + bx + c = 0$ se conoce como *ecuación cuadrática*. Las dos soluciones a dicha ecuación están dadas por la fórmula cuadrática:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

EJERCICIO RESUELTO 3 | **Uso de la ecuación cuadrática**

Encuentre los valores de x que satisfacen la ecuación $2x^2 + 4x = 1$.

SOLUCIÓN

Para resolver la ecuación dada con respecto a x, primero es necesario ponerla en la forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

y luego utilizar la fórmula cuadrática. Si

$$2x^2 + 4x = 1$$

entonces

$$2x^2 + 4x - 1 = 0$$

Utilizando la fórmula cuadrática, donde $a = 2$, $b = 4$ y $c = -1$, tenemos

$$x = \frac{-4 \pm \sqrt{(4)(4) - 4(2)(-1)}}{2(2)}$$

$$= \frac{-4 \pm \sqrt{16 + 8}}{4} = \frac{-4 \pm \sqrt{24}}{4} = \frac{-4 \pm 4.899}{4}$$

Las dos soluciones son

$$x = \frac{0.899}{4} = 0.225 \quad \text{y} \quad x = \frac{-8.899}{4} = -2.225$$

Con frecuencia en los problemas de química la solución negativa no tiene significado físico y sólo se utiliza la respuesta positiva.

A.4 GRÁFICAS

En general la forma más clara para representar la interrelación entre dos variables es graficarlas. Con frecuencia, la variable que varía experimentalmente, llamada *variable independiente*, se muestra a lo largo del eje horizontal (eje x). La variable que responde al cambio de la variable independiente, llamada *variable dependiente*, aparece a lo largo del eje vertical (eje y). Por ejemplo, considere un experimento en el que variamos la temperatura de un gas confinado y medimos su presión. La variable independiente es la temperatura y la variable dependiente es la presión. Los datos que aparecen en la tabla A-1 ▸ se pueden obtener por medio de este experimento. Estos datos se muestran en la figura A.1 ▸. La relación entre temperatura y presión es lineal. La ecuación para la gráfica de cualquier línea recta tiene la forma

TABLA A-1 ■ Interrelación entre presión y temperatura

Temperatura (°C)	Presión (atm)
20.0	0.120
30.0	0.124
40.0	0.128
50.0	0.132

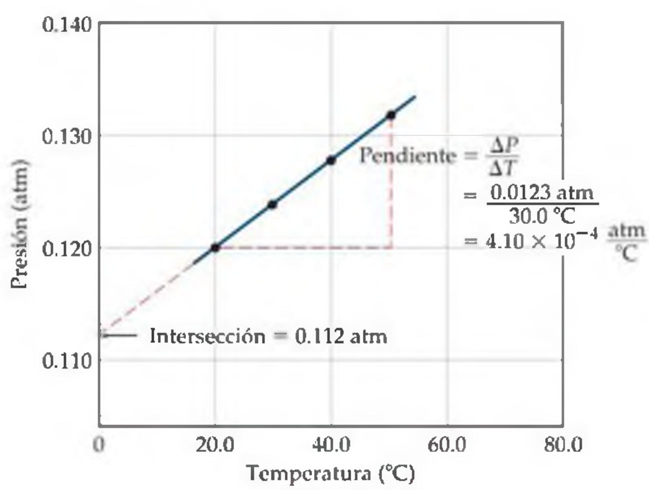
$$y = mx + b$$

donde m es la pendiente de la línea y b es la intersección con el eje y. En el caso de la figura 1, podríamos decir que la relación entre temperatura y presión toma la forma

$$P = mT + b$$

donde P es la presión en atm y T es la temperatura en °C. Como muestra la figura 1, la pendiente es 4.10×10^{-4} atm/°C y la intersección, el punto donde la línea cruza el eje y, es 0.112 atm. Por lo tanto, la ecuación de la línea es

$$P = \left(4.10 \times 10^{-4} \frac{\text{atm}}{°\text{C}}\right)T + 0.112 \text{ atm}$$



▲ **Figura A.1**

A.5 DESVIACIÓN ESTÁNDAR

La desviación estándar de la media, s, es un método común para describir la precisión. Definimos la desviación estándar de la siguiente forma:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

donde N es el número de mediciones, $\bar{x}$ es el promedio (también llamado la media) y x_i representa las mediciones individuales. Las calculadoras electrónicas con funciones estadísticas integradas pueden calcular directamente el valor de s si se introducen las mediciones individuales.

Un valor pequeño de s indica una mayor precisión, lo que significa que los datos están agrupados de una manera más compacta alrededor de la media. La desviación estándar tiene un significado estadístico. Por lo tanto, si realizamos un gran número de mediciones, se espera que el 68% de los valores medidos se encuentren dentro de una desviación estándar de la media, sólo si asumimos que hay errores aleatorios asociados con las mediciones.

EJERCICIO RESUELTO 4 | Cálculo de una media y una desviación estándar

El porcentaje de carbono presente en un azúcar se mide cuatro veces: 42.01%, 42.28%, 41.79% y 42.25%. Calcule **(a)** la media y **(b)** la desviación estándar de estas mediciones.

SOLUCIÓN

(a) La media se encuentra sumando las cantidades y luego dividiéndolas entre el número de mediciones:

$$\bar{x} = \frac{42.01 + 42.28 + 41.79 + 42.25}{4} = \frac{168.33}{4} = 42.08$$

(b) La desviación estándar se encuentra utilizando la ecuación de arriba:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Ahora tabulemos los datos para poder apreciar claramente el cálculo de $\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2$.

Porcentaje C	Diferencia entre la medición y la media, $(x_i - \bar{x})$	Cuadrado de la diferencia, $(x_i - \bar{x})^2$
42.01	$42.01 - 42.08 = -0.07$	$(-0.07)^2 = 0.005$
42.28	$42.28 - 42.08 = 0.20$	$(0.20)^2 = 0.040$
41.79	$41.79 - 42.08 = -0.29$	$(-0.29)^2 = 0.084$
42.25	$42.25 - 42.08 = 0.17$	$(0.17)^2 = 0.029$

La suma de las cantidades en la última columna es

$$\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2 = 0.005 + 0.040 + 0.084 + 0.029 = 0.16$$

Por lo tanto, la desviación estándar es

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{0.16}{4 - 1}} = \sqrt{\frac{0.16}{3}} = \sqrt{0.053} = 0.23$$

De acuerdo con estas mediciones, sería apropiado representar el porcentaje de carbono medido como 42.08 ± 0.23.

APÉNDICE B

Propiedades del agua

Densidad:	0.99987 g/mL a 0 °C
	1.00000 g/mL a 4 °C
	0.99707 g/mL a 25 °C
	0.95838 g/mL a 100 °C
Calor de fusión:	6.008 kJ/mol a 0 °C
Calor de vaporización:	44.94 kJ/mol a 0 °C
	44.02 kJ/mol a 25 °C
	40.67 kJ/mol a 100 °C
Constante del producto iónico, K_w:	1.14×10^{-15} a 0 °C
	1.01×10^{-14} a 25 °C
	5.47×10^{-14} a 50 °C
Calor específico:	Hielo (a −3 °C) 2.092 J/g-K
	Agua (a 14.5 °C) 4.184 J/g-K
	Vapor de agua (a 100 °C) 1.841 J/g-K

Presión de vapor (torr)

T (°C)	P	*T* (°C)	P	*T* (°C)	P	*T* (°C)	P
0	4.58	21	18.65	35	42.2	92	567.0
5	6.54	22	19.83	40	55.3	94	610.9
10	9.21	23	21.07	45	71.9	96	657.6
12	10.52	24	22.38	50	92.5	98	707.3
14	11.99	25	23.76	55	118.0	100	760.0
16	13.63	26	25.21	60	149.4	102	815.9
17	14.53	27	26.74	65	187.5	104	875.1
18	15.48	28	28.35	70	233.7	106	937.9
19	16.48	29	30.04	80	355.1	108	1004.4
20	17.54	30	31.82	90	525.8	110	1074.6

APÉNDICE C

Cantidades termodinámicas de sustancias seleccionadas a 298.15 K (25 °C)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)
Aluminio			
$Al(s)$	0	0	28.32
$AlCl_3(s)$	−705.6	−630.0	109.3
$Al_2O_3(s)$	−1669.8	−1576.5	51.00
Azufre			
$S(s$, rómbico$)$	0	0	31.88
$S_8(g)$	102.3	49.7	430.9
$SO_2(g)$	−296.9	−300.4	248.5
$SO_3(g)$	−395.2	−370.4	256.2
$SO_4^{2-}(ac)$	−909.3	−744.5	20.1
$SOCl_2(l)$	−245.6	—	—
$H_2S(g)$	−20.17	−33.01	205.6
$H_2SO_4(ac)$	−909.3	−744.5	20.1
$H_2SO_4(l)$	−814.0	−689.9	156.1
Bario			
$Ba(s)$	0	0	63.2
$BaCO_3(s)$	−1216.3	−1137.6	112.1
$BaO(s)$	−553.5	−525.1	70.42
Berilio			
$Be(s)$	0	0	9.44
$BeO(s)$	−608.4	−579.1	13.77
$Be(OH)_2(s)$	−905.8	−817.9	50.21
Bromo			
$Br(g)$	111.8	82.38	174.9
$Br^-(ac)$	−120.9	−102.8	80.71
$Br_2(g)$	30.71	3.14	245.3
$Br_2(l)$	0	0	152.3
$HBr(g)$	−36.23	−53.22	198.49
Calcio			
$Ca(g)$	179.3	145.5	154.8
$Ca(s)$	0	0	41.4
$CaCO_3(s$, calcita$)$	−1207.1	−1128.76	92.88
$CaCl_2(s)$	−795.8	−748.1	104.6
$CaF_2(s)$	−1219.6	−1167.3	68.87
$CaO(s)$	−635.5	−604.17	39.75
$Ca(OH)_2(s)$	−986.2	−898.5	83.4
$CaSO_4(s)$	−1434.0	−1321.8	106.7
Carbono			
$C(g)$	718.4	672.9	158.0
$C(s$, diamante$)$	1.88	2.84	2.43
$C(s$, grafito$)$	0	0	5.69
$CCl_4(g)$	−106.7	−64.0	309.4
$CCl_4(l)$	−139.3	−68.6	214.4
$CF_4(g)$	−679.9	−635.1	262.3
$CH_4(g)$	−74.8	−50.8	186.3
$C_2H_2(g)$	226.77	209.2	200.8
$C_2H_4(g)$	52.30	68.11	219.4
$C_2H_6(g)$	−84.68	−32.89	229.5
$C_3H_8(g)$	−103.85	−23.47	269.9
$C_4H_{10}(g)$	−124.73	−15.71	310.0
$C_4H_{10}(l)$	−147.6	−15.0	231.0
$C_6H_6(g)$	82.9	129.7	269.2
$C_6H_6(l)$	49.0	124.5	172.8
$CH_3OH(g)$	−201.2	−161.9	237.6
$CH_3OH(l)$	−238.6	−166.23	126.8
$C_2H_5OH(g)$	−235.1	−168.5	282.7
$C_2H_5OH(l)$	−277.7	−174.76	160.7
$C_6H_{12}O_6(s)$	−1273.02	−910.4	212.1
$CO(g)$	−110.5	−137.2	197.9
$CO_2(g)$	−393.5	−394.4	213.6
$CH_3COOH(l)$	−487.0	−392.4	159.8
Cesio			
$Cs(g)$	76.50	49.53	175.6
$Cs(l)$	2.09	0.03	92.07
$Cs(s)$	0	0	85.15
$CsCl(s)$	−442.8	−414.4	101.2
Cloro			
$Cl(g)$	121.7	105.7	165.2
$Cl^-(ac)$	−167.2	−131.2	56.5
$Cl_2(g)$	0	0	222.96
$HCl(ac)$	−167.2	−131.2	56.5
$HCl(g)$	−92.30	−95.27	186.69
Cobalto			
$Co(g)$	439	393	179
$Co(s)$	0	0	28.4

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)
Cobre			
$Cu(g)$	338.4	298.6	166.3
$Cu(s)$	0	0	33.30
$CuCl_2(s)$	−205.9	−161.7	108.1
$CuO(s)$	−156.1	−128.3	42.59
$Cu_2O(s)$	−170.7	−147.9	92.36
Cromo			
$Cr(g)$	397.5	352.6	174.2
$Cr(s)$	0	0	23.6
$Cr_2O_3(s)$	−1139.7	−1058.1	81.2
Escandio			
$Sc(g)$	377.8	336.1	174.7
$Sc(s)$	0	0	34.6
Estroncio			
$SrO(s)$	−592.0	561.9	54.9
$Sr(g)$	164.4	110.0	164.6
Flúor			
$F(g)$	80.0	61.9	158.7
$F^-(ac)$	−332.6	−278.8	−13.8
$F_2(g)$	0	0	202.7
$HF(g)$	−268.61	−270.70	173.51
Fósforo			
$P(g)$	316.4	280.0	163.2
$P_2(g)$	144.3	103.7	218.1
$P_4(g)$	58.9	24.4	280
$P_4(s,\ rojo)$	−17.46	−12.03	22.85
$P_4(s,\ blanco)$	0	0	41.08
$PCl_3(g)$	−288.07	−269.6	311.7
$PCl_3(l)$	−319.6	−272.4	217
$PF_5(g)$	−1594.4	−1520.7	300.8
$PH_3(g)$	5.4	13.4	210.2
$P_4O_6(s)$	−1640.1	—	—
$P_4O_{10}(s)$	−2940.1	−2675.2	228.9
$POCl_3(g)$	−542.2	−502.5	325
$POCl_3(l)$	−597.0	−520.9	222
$H_3PO_4(ac)$	−1288.3	−1142.6	158.2
Hidrógeno			
$H(g)$	217.94	203.26	114.60
$H^+(ac)$	0	0	0
$H^+(g)$	1536.2	1517.0	108.9
$H_2(g)$	0	0	130.58
Hierro			
$Fe(g)$	415.5	369.8	180.5
$Fe(s)$	0	0	27.15
$Fe^{2+}(ac)$	−87.86	−84.93	113.4
$Fe^{3+}(ac)$	−47.69	−10.54	293.3
$FeCl_2(s)$	−341.8	−302.3	117.9
$FeCl_3(s)$	−400	−334	142.3
$FeO(s)$	−271.9	−255.2	60.75
$Fe_2O_3(s)$	−822.16	−740.98	89.96
$Fe_3O_4(s)$	−1117.1	−1014.2	146.4
$FeS_2(s)$	−171.5	−160.1	52.92
Litio			
$Li(g)$	159.3	126.6	138.8
$Li(s)$	0	0	29.09
$Li^+(ac)$	−278.5	−273.4	12.2
$Li^+(g)$	685.7	648.5	133.0
$LiCl(s)$	−408.3	−384.0	59.30
Magnesio			
$Mg(g)$	147.1	112.5	148.6
$Mg(s)$	0	0	32.51
$MgCl_2(s)$	−641.6	−592.1	89.6
$MgO(s)$	−601.8	−569.6	26.8
$Mg(OH)_2(s)$	−924.7	−833.7	63.24
Manganeso			
$Mn(g)$	280.7	238.5	173.6
$Mn(s)$	0	0	32.0
$MnO(s)$	−385.2	−362.9	59.7
$MnO_2(s)$	−519.6	−464.8	53.14
$MnO_4^-(ac)$	−541.4	−447.2	191.2
Mercurio			
$Hg(g)$	60.83	31.76	174.89
$Hg(l)$	0	0	77.40
$HgCl_2(s)$	−230.1	−184.0	144.5
$Hg_2Cl_2(s)$	−264.9	−210.5	192.5
Níquel			
$Ni(g)$	429.7	384.5	182.1
$Ni(s)$	0	0	29.9
$NiCl_2(s)$	−305.3	−259.0	97.65
$NiO(s)$	−239.7	−211.7	37.99
Nitrógeno			
$N(g)$	472.7	455.5	153.3
$N_2(g)$	0	0	191.50
$NH_3(ac)$	−80.29	−26.50	111.3
$NH_3(g)$	−46.19	−16.66	192.5
$NH_4^+(ac)$	−132.5	−79.31	113.4
$N_2H_4(g)$	95.40	159.4	238.5
$NH_4CN(s)$	0.0	—	—
$NH_4Cl(s)$	−314.4	−203.0	94.6
$NH_4NO_3(s)$	−365.6	−184.0	151
$NO(g)$	90.37	86.71	210.62
$NO_2(g)$	33.84	51.84	240.45
$N_2O(g)$	81.6	103.59	220.0
$N_2O_4(g)$	9.66	98.28	304.3

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)
Nitrógeno *(cont.)*			
$NOCl(g)$	52.6	66.3	264
$HNO_3(ac)$	−206.6	−110.5	146
$HNO_3(g)$	−134.3	−73.94	266.4
Oxígeno			
$O(g)$	247.5	230.1	161.0
$O_2(g)$	0	0	205.0
$O_3(g)$	142.3	163.4	237.6
$OH^-(ac)$	−230.0	−157.3	−10.7
$H_2O(g)$	−241.82	−228.57	188.83
$H_2O(l)$	−285.83	−237.13	69.91
$H_2O_2(g)$	−136.10	−105.48	232.9
$H_2O_2(g)$	−187.8	−120.4	109.6
Plata			
$Ag(s)$	0	0	42.55
$Ag^+(ac)$	105.90	77.11	73.93
$AgCl(s)$	−127.0	−109.70	96.11
$Ag_2O(s)$	−31.05	−11.20	121.3
$AgNO_3(s)$	−124.4	−33.41	140.9
Plomo			
$Pb(s)$	0	0	68.85
$PbBr_2(s)$	−277.4	−260.7	161
$PbCO_3(s)$	−699.1	−625.5	131.0
$Pb(NO_3)_2(ac)$	−421.3	−246.9	303.3
$Pb(NO_3)_2(s)$	−451.9	—	—
$PbO(s)$	−217.3	−187.9	68.70
Potasio			
$K(g)$	89.99	61.17	160.2
$K(s)$	0	0	64.67
$KCl(s)$	−435.9	−408.3	82.7
$KClO_3(s)$	−391.2	−289.9	143.0
$KClO_3(ac)$	−349.5	−284.9	265.7
$K_2CO_3(s)$	−1150.18	−1064.58	155.44
$KNO_3(s)$	−492.70	−393.13	132.9
$K_2O(s)$	−363.2	−322.1	94.14
$KO_2(s)$	−284.5	−240.6	122.5
$K_2O_2(s)$	−495.8	−429.8	113.0
$KOH(s)$	−424.7	−378.9	78.91
$KOH(ac)$	−482.4	−440.5	91.6
Rubidio			
$Rb(g)$	85.8	55.8	170.0
$Rb(s)$	0	0	76.78
$RbCl(s)$	−430.5	−412.0	92
$RbClO_3(s)$	−392.4	−292.0	152

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/mol-K)
Selenio			
$H_2Se(g)$	29.7	15.9	219.0
Silicio			
$Si(g)$	368.2	323.9	167.8
$Si(s)$	0	0	18.7
$SiC(s)$	−73.22	−70.85	16.61
$SiCl_4(l)$	−640.1	−572.8	239.3
$SiO_2(s$, cuarzo)	−910.9	−856.5	41.84
Sodio			
$Na(g)$	107.7	77.3	153.7
$Na(s)$	0	0	51.45
$Na^+(ac)$	−240.1	−261.9	59.0
$Na^+(g)$	609.3	574.3	148.0
$NaBr(ac)$	−360.6	−364.7	141.00
$NaBr(s)$	−361.4	−349.3	86.82
$Na_2CO_3(s)$	−1130.9	−1047.7	136.0
$NaCl(ac)$	−407.1	−393.0	115.5
$NaCl(g)$	−181.4	−201.3	229.8
$NaCl(s)$	−410.9	−384.0	72.33
$NaHCO_3(s)$	−947.7	−851.8	102.1
$NaNO_3(ac)$	−446.2	−372.4	207
$NaNO_3(s)$	−467.9	−367.0	116.5
$NaOH(ac)$	−469.6	−419.2	49.8
$NaOH(s)$	−425.6	−379.5	64.46
$Na_2OH_4(s)$	−1387.1	−1270.2	149.6
Titanio			
$Ti(g)$	468	422	180.3
$Ti(s)$	0	0	30.76
$TiCl_4(g)$	−763.2	−726.8	354.9
$TiCl_4(l)$	−804.2	−728.1	221.9
$TiO_2(s)$	−944.7	−889.4	50.29
Vanadio			
$V(g)$	514.2	453.1	182.2
$V(s)$	0	0	28.9
Yodo			
$I(g)$	106.60	70.16	180.66
$I^-(ac)$	−55.19	−51.57	111.3
$I_2(g)$	62.25	19.37	260.57
$I_2(s)$	0	0	116.73
$HI(g)$	25.94	1.30	206.3
Zinc			
$Zn(g)$	130.7	95.2	160.9
$Zn(s)$	0	0	41.63
$ZnCl_2(s)$	−415.1	−369.4	111.5
$ZnO(s)$	−348.0	−318.2	43.9

APÉNDICE

D Constantes de equilibrio en disoluciones acuosas

TABLA D-1 ■ Constantes de disociación de ácidos a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Acético	CH_3COOH (o $HC_2H_3O_2$)	1.8×10^{-5}		
Arsénico	H_3AsO_4	5.6×10^{-3}	1.0×10^{-7}	3.0×10^{-12}
Arsenoso	H_3AsO_3	5.1×10^{-10}		
Ascórbico	$H_2C_6H_6O_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Benzoico	C_6H_5COOH (o $HC_7H_5O_2$)	6.3×10^{-5}		
Bórico	H_3BO_3	5.8×10^{-10}		
Butanoico	C_3H_7COOH (o $HC_4H_7O_2$)	1.5×10^{-5}		
Carbónico	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Cianhídrico	HCN	4.9×10^{-10}		
Ciánico	$HCNO$	3.5×10^{-4}		
Cítrico	$HOOCC(OH)(CH_2COOH)_2$ (o $H_3C_6H_5O_7$)	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Cloroacético	$CH_2ClCOOH$ (o $HC_2H_2O_2Cl$)	1.4×10^{-3}		
Cloroso	$HClO_2$	1.1×10^{-2}		
Fenol	C_6H_5OH (o HC_6H_5O)	1.3×10^{-10}		
Fluorhídrico	HF	6.8×10^{-4}		
Fórmico	$HCOOH$ (o $HCHO_2$)	1.8×10^{-4}		
Fosfórico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Hidrazoico	HN_3	1.9×10^{-5}		
Hidrogenocromato, ion	$HCrO_4^-$	3.0×10^{-7}		
Hidrogenoseleniato, ion	$HSeO_4^-$	2.2×10^{-2}		
Hipobromoso	$HBrO$	2.5×10^{-9}		
Hipocloroso	$HClO$	3.0×10^{-8}		
Hipoyodoso	HIO	2.3×10^{-11}		
Láctico	$CH_3CH(OH)COOH$ (o $HC_3H_5O_3$)	1.4×10^{-4}		
Malónico	$CH_2(COOH)_2$ (o $H_2C_3H_2O_4$)	1.5×10^{-3}	2.0×10^{-6}	
Nitroso	HNO_2	4.5×10^{-4}		
Oxálico	$(COOH)_2$ (o $H_2C_2O_4$)	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Paraperyódico	H_5IO_6	2.8×10^{-2}	5.3×10^{-9}	
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	2.4×10^{-12}		
Pirofosfórico	$H_4P_2O_7$	3.0×10^{-2}	4.4×10^{-3}	2.1×10^{-7}
Propiónico	C_2H_5COOH (o $HC_3H_5O_2$)	1.3×10^{-5}		
Selenioso	H_2SeO_3	2.3×10^{-3}	5.3×10^{-9}	
Sulfhídrico	H_2S	9.5×10^{-8}	1×10^{-19}	
Sulfúrico	H_2SO_4	Ácido fuerte	1.2×10^{-2}	
Sulfuroso	H_2SO_3	1.7×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Tartárico	$HOOC(CHOH)_2COOH$ (o $H_2C_4H_4O_6$)	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	
Yódico	HIO_3	1.7×10^{-1}		

TABLA D-2 ■ Constantes de disociación de bases a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_b
Amoniaco	NH_3	1.8×10^{-5}
Anilina	$C_6H_5NH_2$	4.3×10^{-10}
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	6.4×10^{-4}
Hidracina	H_2NNH_2	1.3×10^{-6}
Hidroxilamina	$HONH_2$	1.1×10^{-8}
Metilamina	CH_3NH_2	4.4×10^{-4}
Piridina	C_5H_5N	1.7×10^{-9}
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	6.4×10^{-5}

TABLA D-3 ■ Constantes del producto de solubilidad de compuestos a 25 °C

Nombre	Fórmula	K_{ps}	Nombre	Fórmula	K_{ps}
Bromato de plata	$AgBrO_3$	5.5×10^{-5}	Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	6.5×10^{-6}
Bromuro de cobre(I)	$CuBr$	5.3×10^{-9}	Hidróxido de cobalto(II)	$Co(OH)_2$	1.3×10^{-15}
Bromuro de plata	$AgBr$	5.0×10^{-13}	Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	4.8×10^{-20}
Carbonato de bario	$BaCO_3$	5.0×10^{-9}	Hidróxido de cromo(III)	$Cr(OH)_3$	1.6×10^{-30}
Carbonato de cadmio	$CdCO_3$	1.8×10^{-14}	Hidróxido de hierro(II)	$Fe(OH)_2$	7.9×10^{-16}
Carbonato de calcio (calcita)	$CaCO_3$	4.5×10^{-9}	Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$	1.8×10^{-11}
Carbonato de cobalto(II)	$CoCO_3$	1.0×10^{-10}	Hidróxido de manganeso(II)	$Mn(OH)_2$	1.6×10^{-13}
Carbonato de cobre(II)	$CuCO_3$	2.3×10^{-10}	Hidróxido de níquel(II)	$Ni(OH)_2$	6.0×10^{-16}
Carbonato de estroncio	$SrCO_3$	9.3×10^{-10}	Hidróxido de zinc	$Zn(OH)_2$	3.0×10^{-16}
Carbonato de hierro(II)	$FeCO_3$	2.1×10^{-11}	Oxalato de bario	BaC_2O_4	1.6×10^{-6}
Carbonato de magnesio	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}	Oxalato de magnesio	MgC_2O_4	8.6×10^{-5}
Carbonato de manganeso(II)	$MnCO_3$	5.0×10^{-10}	Oxalato de zinc	ZnC_2O_4	2.7×10^{-8}
Carbonato de níquel(II)	$NiCO_3$	1.3×10^{-7}	Sulfato de bario	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
Carbonato de plata	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}	Sulfato de calcio	$CaSO_4$	2.4×10^{-5}
Carbonato de plomo(II)	$PbCO_3$	7.4×10^{-14}	Sulfato de plata	Ag_2SO_4	1.5×10^{-5}
Carbonato de zinc	$ZnCO_3$	1.0×10^{-10}	Sulfato de plomo(II)	$PbSO_4$	6.3×10^{-7}
Cloruro de mercurio(I)	Hg_2Cl_2	1.2×10^{-18}	Sulfuro de cadmio*	CdS	8×10^{-28}
Cloruro de plata	$AgCl$	1.8×10^{-10}	Sulfuro de cobalto(II)*	CoS	5×10^{-22}
Cloruro de plomo(II)	$PbCl_2$	1.7×10^{-5}	Sulfuro de cobre(II)*	CuS	6×10^{-37}
Cromato de bario	$BaCrO_4$	2.1×10^{-10}	Sulfuro de estaño(II)*	SnS	1×10^{-26}
Cromato de calcio	$CaCrO_4$	7.1×10^{-4}	Sulfuro de manganeso(II)*	MnS	2×10^{-53}
Cromato de plata	Ag_2CrO_4	1.2×10^{-12}	Sulfuro de mercurio(II)*	HgS	2×10^{-53}
Cromato de plomo(II)	$PbCrO_4$	2.8×10^{-13}	Sulfuro de níquel(II)*	NiS	3×10^{-20}
Fluoruro de bario	BaF_2	1.7×10^{-6}	Sulfuro de plata*	Ag_2S	6×10^{-51}
Fluoruro de calcio	CaF_2	3.9×10^{-11}	Sulfuro de plomo(II)*	PbS	3×10^{-28}
Fluoruro de lantano	LaF_3	2×10^{-19}	Sulfuro de zinc*	ZnS	2×10^{-25}
Fluoruro de plomo(II)	PbF_2	3.6×10^{-8}	Yodato de lantano	$La(IO_3)_3$	6.1×10^{-12}
Fosfato de calcio	$Ca_3(PO_4)_2$	2.0×10^{-29}	Yoduro de mercurio(I)	Hg_2I_2	1.1×10^{-28}
Hidróxido de cadmio	$Cd(OH)_2$	2.5×10^{-14}	Yoduro de plata	AgI	8.3×10^{-17}

* Para un equilibrio de solubilidad del tipo $MS(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons M^{2+}(ac) + HS^-(ac) + OH^-(ac)$.

APÉNDICE

E Potenciales estándar de reducción a 25 °C

Media reacción	$E°$(V)
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.799
$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(ac)$	+0.095
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$	+0.222
$Ag(CN)_2^-(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) + 2\,CN^-(ac)$	−0.31
$Ag_2CrO_4(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag(s) + CrO_4^{2-}(ac)$	+0.446
$AgI(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + I^-(ac)$	−0.151
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) + 2\,S_2O_3^{2-}(ac)$	+0.01
$Al^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$H_3AsO_4(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_3AsO_3(ac) + H_2O(l)$	+0.559
$Ba^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$BiO^+(ac) + 2\,H^+(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Bi(s) + H_2O(l)$	+0.32
$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(ac)$	+1.065
$2\,BrO_3^-(ac) + 12\,H^+(ac) + 10\,e^- \longrightarrow Br_2(l) + 6\,H_2O(l)$	+1.52
$2\,CO_2(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2C_2O_4(ac)$	−0.49
$Ca^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2.87
$Cd^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0.403
$Ce^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(ac)$	+1.61
$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(ac)$	+1.359
$2\,HClO(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,H_2O(l)$	+1.63
$ClO^-(ac) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + 2\,OH^-(ac)$	+0.89
$2\,ClO_3^-(ac) + 12\,H^+(ac) + 10\,e^- \longrightarrow Cl_2(g) + 6\,H_2O(l)$	+1.47
$Co^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Co(s)$	−0.277
$Co^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(ac)$	+1.842
$Cr^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0.74
$Cr^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(ac)$	−0.41
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$	+1.33
$CrO_4^{2-}(ac) + 4\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5\,OH^-(ac)$	−0.13
$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.337
$Cu^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow Cu^+(ac)$	+0.153
$Cu^+(ac) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.521
$CuI(s) + e^- \longrightarrow Cu(s) + I^-(ac)$	−0.185
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(ac)$	+2.87
$Fe^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.440
$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	+0.771
$Fe(CN)_6^{3-}(ac) + e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}(ac)$	+0.36
$2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.000
$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(ac)$	−0.83
$HO_2^-(ac) + H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow 3\,OH^-(ac)$	+0.88
$H_2O_2(ac) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1.776
$Hg_2^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(l)$	+0.789
$2\,Hg^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac)$	+0.920
$Hg^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Hg(l)$	+0.854
$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(ac)$	+0.536
$2\,IO_3^-(ac) + 12\,H^+(ac) + 10\,e^- \longrightarrow I_2(s) + 6\,H_2O(l)$	+1.195
$K^+(ac) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.925
$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.05
$Mg^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Mn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$MnO_2(s) + 4\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$	+1.23
$MnO_4^-(ac) + 8\,H^+(ac) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\,H_2O(l)$	+1.51
$MnO_4^-(ac) + 2\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^-(ac)$	+0.59
$HNO_2(ac) + H^+(ac) + e^- \longrightarrow NO(g) + H_2O(l)$	+1.00
$N_2(g) + 4\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(ac) + N_2H_4(ac)$	−1.16
$N_2(g) + 5\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow N_2H_5^+(ac)$	−0.23
$NO_3^-(ac) + 4\,H^+(ac) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	+0.96
$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.28
$O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1.23
$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(ac)$	+0.40
$O_2(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$	+0.68
$O_3(g) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.07
$Pb^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.126
$PbO_2(s) + HSO_4^-(ac) + 3\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,H_2O(l)$	+1.685
$PbSO_4(s) + H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s) + HSO_4^-(ac)$	−0.356
$PtCl_4^{2-}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Pt(s) + 4\,Cl^-(ac)$	+0.73
$S(s) + 2\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0.141
$H_2SO_3(ac) + 4\,H^+(ac) + 4\,e^- \longrightarrow S(s) + 3\,H_2O(l)$	+0.45
$HSO_4^-(ac) + 3\,H^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2SO_3(ac) + H_2O(l)$	+0.17
$Sn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.136
$Sn^{4+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	+0.154
$VO_2^+(ac) + 2\,H^+(ac) + e^- \longrightarrow VO^{2+}(ac) + H_2O(l)$	+1.00
$Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.763

Respuestas a ejercicios seleccionados

Capítulo 1

1.1 (a) Elemento puro: i, v (b) mezcla de elementos: vi (c) compuesto puro: iv (d) mezcla de un elemento y un compuesto: ii, iii **1.4** La esfera de aluminio (densidad $= 2.70 \text{ g/cm}^3$) es la más ligera, luego el níquel (densidad $= 8.90 \text{ g/cm}^3$), después la plata (densidad $= 10.49 \text{ g/cm}^3$). **1.6** (a) 7.5 cm, 2 cifras significativas (cif. signif.) (b) 140 °C, 2 cif. signif. **1.8** (a) 2 cifras significativas (cif. signif.) (b) 2 cif. signif. **1.11** (a) Mezcla heterogénea (b) mezcla homogénea (heterogénea si hay partículas no disueltas) (c) sustancia pura (d) mezcla homogénea. **1.13** (a) S (b) Mg (c) K (d) Cl (e) Cu (f) flúor (g) níquel (h) sodio (i) aluminio (j) silicio **1.15** C es un compuesto; contiene carbono y oxígeno. A es un compuesto; al menos contiene carbono y oxígeno. B no está definido por los datos proporcionados; es probable que se trate de un compuesto, debido a que existen pocos elementos como sólidos blancos. **1.17** Propiedades físicas: blanco plateado; brillante; punto de fusión $= 649$ °C; punto de ebullición $= 1105$ °C; densidad a 20 °C $= 1.738 \text{ g/cm}^3$; maleable; dúctil; buen conductor. Propiedades químicas: arde en el aire; reacciona con Cl_2. **1.19** (a) Químico (b) físico (c) físico (d) químico (e) químico **1.21** (a) Agregar agua para disolver el azúcar; filtrar esta mezcla, recolectar la arena en papel filtro y el azúcar en un matraz. Evaporar el agua del matraz para recuperar azúcar sólida. (b) Calentar la mezcla hasta que el azufre se funda, luego decantar el azufre líquido. **1.23** (a) 1×10^{-1} (b) 1×10^{-2} (c) 1×10^{-15} (d) 1×10^{-6} (e) 1×10^{6} (f) 1×10^{3} (g) 1×10^{-9} (h) 1×10^{-3} (i) 1×10^{-12} **1.25** (a) 17 °C (b) 422.1 °F (c) 506 K (d) 108 °F (e) 1644 K **1.27** (a) 1.59 g/ mL. El tetracloruro de carbono, 1.59 g/mL, es más denso que el agua, 1.00 g/mL; el tetracloruro de carbono se hundirá en lugar de flotar en el agua. (b) 1.609 kg (c) 50.35 cm^3 **1.29** (a) Densidad calculada $= 0.86$ g/mL. Es probable que la sustancia sea tolueno, densidad $= 0.866$ g/mL. (b) 40.4 mL de etilenglicol (c) 1.11×10^3 g de níquel **1.31** 4.6×10^{-8} m; 46 nm **1.33** Exactos: (c), (d) y (f) **1.35** (a) 3 (b) 2 (c) 5 (d) 3 (e) 5 **1.37** (a) 1.025×10^2 (b) 6.570×10^5 (c) 8.543×10^{-3} (d) 2.579×10^{-4} (e) -3.572×10^{-2} **1.39** (a) 21.11 (b) 237.4 (c) 652 (d) 7.66×10^{-2} **1.41** (a) 1×10^6 nm/mm (b) 1×10^{-6} kg/mg (c) 3.28×10^3 km/ft (d) $16.4 \text{ cm}^3/\text{in}^3$ **1.43** (a) 76 mL (b) 50. nm (c) 6.88×10^{-4} s (d) 2.3×10^2 g (e) 1.55 g/L (f) 6.151×10^{-3} L/s **1.45** (a) 4.32×10^5 s (b) 88.5 m (c) \$0.499/L (d) 46.6 km/h (e) 1.420 L/s (f) 707.9 cm^3 **1.47** (a) 1.2×10^2 L (b) 4×10^2 mg (c) 9.64 km/L (d) 26 mL **1.49** 52 kg de aire **1.51** Utilice cm como unidad de comparación (1 in ≈ 2.5 cm). 57 cm = 57 cm; 14 in ≈ 35 cm; 1.1 m = 110 cm. El orden de la longitud de menor a mayor es 14 in < 57 cm < 1.1 m. **1.53** (a) \$0.91 (b) Debido a que las monedas vienen en números enteros, se necesitan 3 monedas. **1.55** La composición es el contenido de una sustancia; la estructura es la distribución o arreglo de este contenido. **1.58** 8.47 g O; la *ley de la composición constante* **1.61** (a) Volumen (b) área (c) volumen (d) densidad (e) tiempo (f) longitud (g) temperatura **1.64** (a) 1.13×10^5 monedas de 25 centavos (b) 6.41×10^5 g (c) \$$2.83 \times 10^4$ (d) 3.1×10^8 pilas (aproximadamente 310 millones de pilas!). **1.67** El líquido más denso, Hg, se hundirá; el menos denso, ciclohexano, flotará; el H_2O estará en medio. **1.70** Densidad del sólido = 1.63 g/mL **1.73** (a) Densidad del abono $= 0.13 \text{ g/cm}^3$, densidad de la tierra $= 2.5 \text{ g/cm}^3$. No es correcto decir que el abono es más "ligero" que la tierra. Los volúmenes deben especificarse para comparar las masas. (b) Compre 7 bolsas de abono (se necesitan 6.9). **1.76** El diámetro interno del tubo es 1.13 cm. **1.79** La separación es exitosa si en el papel se aprecian dos puntos distintos. Para cuantificar las características de la separación, calcule un valor de referencia para cada punto: distancia recorrida por el punto/distancia recorrida por el disolvente. Si los valores de los dos puntos son muy diferentes, la separación es exitosa. **1.81** (a) Densidad = 1.04 g/mL (b) 5.2×10^3 g de propilenglicol proporcionan la misma protección anticongelante que 1.00 gal de etilenglicol. (c) 1.3 gal de propilenglicol proporcionan la misma protección anticongelante que 1.00 gal de etilenglicol.

Capítulo 2

2.1 (a) La trayectoria de la partícula cargada se desvía porque es repelida por la placa con carga negativa y atraída por la placa con carga positiva. (b) (−) (c) aumenta (d) disminuye **2.4** La partícula es un ion. ${}^{32}_{16}S^{2-}$ **2.6** Fórmula: IF_5; nombre; pentafluoruro de yodo; el compuesto es molecular. **2.9** El postulado 4 de la teoría atómica establece que el número relativo y los tipos de átomos de un compuesto son constantes, sin importar la fuente. Por lo tanto, 1.0 g de agua pura siempre debe contener las mismas cantidades relativas de hidrógeno y oxígeno, sin importar dónde o cómo se obtenga la muestra. **2.11** (a) 0.5711 g O/1 g N; 1.142 g O/1 g N; 2.284 g O/1 g N; 2.855 g O/1 g N (b) Los números del inciso (a) obedecen a la *ley de las proporciones múltiples*. Las proporciones múltiples surgen debido a que los átomos son entidades indivisibles combinadas, como establece la teoría atómica de Dalton. **2.13** (1) Los campos eléctrico y magnético desviaron los rayos de la misma forma en que desviarían partículas con carga negativa. (2) Una placa metálica expuesta a rayos catódicos adquirió una carga negativa. **2.15** (a) Si la placa positiva estuviera debajo de la placa negativa, las gotas de aceite "cubiertas" de electrones con carga negativa serían atraídas hacia la placa con carga positiva y descenderían mucho más rápido. (b) Entre más veces se repite una medición, existen más posibilidades de detectar y compensar errores experimentales. Millikan quería demostrar la validez de su resultado a través de la repetición. **2.17** (a) 0.19 nm; 1.9×10^2 o 190 pm (b) 2.6×10^6 átomos de Kr (c) $2.9 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ **2.19** (a) Protón, neutrón, electrón (b) protón = +1, neutrón = 0, electrón = −1 (c) El neutrón tiene más masa (el neutrón y el protón tienen masas muy similares). (d) El electrón tiene menos masa. **2.21** (a) El número atómico es el número de protones en el núcleo de un átomo. El número de masa es el número total de partículas nucleares, protones más neutrones, en un átomo. (b) número de masa **2.23** (a) ${}^{40}Ar$: 18 p, 22 n, 18 e (b) ${}^{65}Zn$: 30 p, 35 n, 30 e (c) ${}^{70}Ga$: 31 p, 39 n, 31 e (d) ${}^{80}Br$: 35 p, 45 n, 35 e (e) ${}^{184}W$: 74 p, 110 n, 74 e (f) ${}^{243}Am$: 95 p, 148 n, 95e

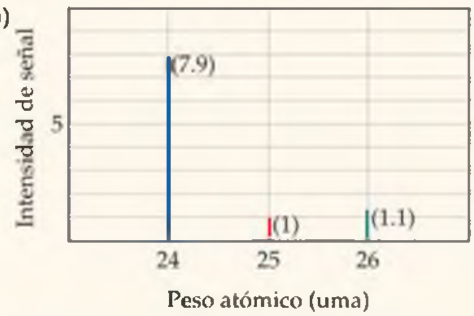
2.25

Símbolo	${}^{52}Cr$	${}^{55}Mn$	${}^{112}Cd$	${}^{222}Rn$	${}^{207}Pb$
Protones	24	25	48	86	82
Neutrones	28	30	64	136	125
Electrones	24	25	48	86	82
Núm. de masa	52	55	112	222	207

2.27 (a) ${}^{196}_{78}Pt$ (b) ${}^{84}_{36}Kr$ (c) ${}^{75}_{33}As$ (d) ${}^{24}_{12}Mg$ **2.29** (a) ${}^{12}_{6}C$ (b) Los pesos atómicos son masas atómicas promedio, la suma de la masa de cada isótopo natural de un elemento multiplicado por su abundancia fraccionaria. Cada átomo de B tendrá la masa de uno de los isótopos naturales, mientras que el "peso atómico" es un valor promedio. **2.31** 63.55 uma

2.33 (a) En los experimentos de Thomson sobre los rayos catódicos y en la espectrometría de masas, un flujo de partículas cargadas pasa a través de los polos de un imán. Las partículas cargadas son desviadas por el campo magnético de acuerdo con su masa y carga. (b) El rótulo del eje x corresponde al peso atómico y el del eje y corresponde a la intensidad de señal. (c) Las partículas sin carga no se desvían en un campo magnético. El efecto del campo magnético sobre partículas con carga en movimiento es la base de su separación de acuerdo con su masa. **2.35** (a) masa atómica promedio = 24.31 uma

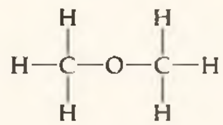
(b)



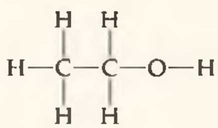
2.37 (a) Cr (metal) (b) He (no metal) (c) P (no metal) (d) Zn (metal) (e) Mg (metal) (f) Br (no metal) (g) As (metaloide) **2.39** K, metales alcalinos (metal) (b) I, halógenos (no metal) (c) Mg, metales alcalinotérreos (metal) (d) Ar, gases nobles (no metal) (e) S, calcógenos (no metal) **2.41** Una fórmula empírica muestra la razón molar más simple de elementos en un compuesto. Una fórmula molecular muestra el número exacto y el tipo de átomos en una molécula. Una fórmula estructural muestra cuáles átomos están unidos con cuáles. **2.43** (a) $AlBr_3$ (b) C_4H_5 (c) C_2H_4O (d) P_2O_5 (e) C_3H_2Cl (f) BNH_2 **2.45** (a) 6 (b) 6 (c) 12

2.47

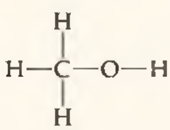
(a) C_2H_6O,



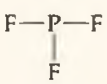
(b) C_2H_6O,



(c) CH_4O,



(d) PF_3,



2.49

Símbolo	$^{59}Co^{3+}$	$^{80}Se^{2-}$	$^{192}Os^{2+}$	$^{200}Hg^{2+}$
Protones	27	34	76	80
Neutrones	32	46	116	120
Electrones	24	36	74	78
Carga neta	3+	2−	2+	2+

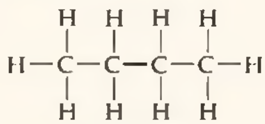
2.51 (a) Mg^{2+} (b) Al^{3+} (c) K^+ (d) S^{2-} (e) F^- **2.53** GaF_3, fluoruro de galio(III) (b) LiH, hidruro de litio, (c)AlI_3, yoduro de aluminio (d) K_2S, sulfuro de potasio **2.55** (a) $CaBr_2$ (b) K_2CO_3 (c) $Al(CH_3COO)_3$ (d) $(NH_4)_2SO_4$ (e) $Mg_3(PO_4)_2$

2.57

Ion	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Fe^{3+}
Cl^-	KCl	NH_4Cl	$MgCl_2$	$FeCl_3$
OH^-	KOH	NH_4OH	$Mg(OH)_2$	$Fe(OH)_3$
CO_3^{2-}	K_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	$MgCO_3$	$Fe_2(CO_3)_3$
PO_4^{3-}	K_3PO_4	$(NH_4)_3PO_4$	Mg_3PO_4	$FePO_4$

2.59 Molecular: (a) B_2H_6 (b) CH_3OH (f) NOCl (*g*) NF_3. Iónico: (c) $LiNO_3$ (d) Sc_2O_3 (e) CsBr (h) Ag_2SO_4 **2.61** (a) ClO_2^- (b) Cl^- (c) ClO_3^- (d) ClO_4^- (e) ClO^- **2.63** (a) calcio, 2+; óxido, 2− (b) sodio, 1+; sulfato, 2− (c) potasio, 1+; perclorato, 1− (d) hierro, 2+, nitrato, 1− (e) cromo, 3+; hidróxido, 1− **2.65** (a) Óxido de magnesio (b) cloruro de aluminio (c) fosfato de litio (d) perclorato de bario (e) nitrato de cobre(II) (f) hidróxido de hierro(II) (hidróxido ferroso) (g) acetato de calcio (h) carbonato de cromo(III) (carbonato crómico) (i) cromato de potasio (j) sulfato de amonio **2.67** (a) $Al(OH)_3$ (b) K_2SO_4 (c) Cu_2O (d) $Zn(NO_3)_2$ (e) $HgBr_2$ (f) $Fe_2(CO_3)_3$ (g) NaBrO **2.69** Ácido brómico (b) ácido bromhídrico (c) ácido fosfórico (d) HClO (e) HIO_3 (f) H_2SO_3 **2.71** (a) Hexafluoruro de azufre (b) pentafluoruro de yodo (c) trióxido de xenón (d) N_2O_4 (e) HCN (f) P_4S_6 **2.73** (a) $ZnCO_3$, ZnO, CO_2 (b) HF, SiO_2, SiF_4, H_2O (c) SO_2, H_2O, H_2SO_3 (d) PH_3 (e) $HClO_4$, Cd, $Cd(ClO_4)_2$ (f) VBr_3 **2.75** (a) Un hidrocarburo es un compuesto formado únicamente por los elementos hidrógeno y carbono.

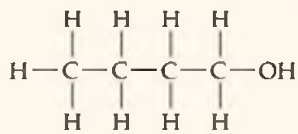
(b)



Molecular: C_4H_{10}
Empírica: C_2H_5

2.77 (a) Los grupos funcionales son grupos de átomos específicos que son constantes de una molécula a la siguiente.
(b) —OH

(c)



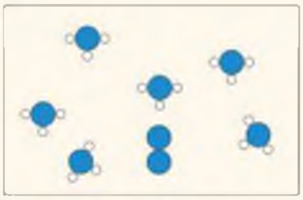
2.79 (a) Dalton postuló la teoría atómica, la cual se basa en el átomo indivisible como la unidad más pequeña de un elemento que puede combinarse con otros elementos. (b) Thomson midió la relación carga-masa del electrón y propuso el modelo del átomo "pudín con pasas". (c) Millikan midió la carga de un electrón. (d) Rutherford postuló el átomo nuclear, donde la mayoría de la masa del átomo se concentra en un núcleo pequeño y denso y los electrones se mueven a través del espacio que rodea el núcleo. **2.82** (a) 2 protones, 1 neutrón, 2 electrones (b) El tritio, ^3H, tiene más masa. (c) Se requeriría una precisión de 1×10^{-27} g para diferenciar el ^3H y ^3He. **2.85** El arreglo A, 4.1×10^{14} átomos/cm^2 (b) El arreglo B, 4.7×10^{14} átomos/cm^2 (c) La razón de átomos que van del arreglo B al A es 1.2 a 1. En tres dimensiones, el arreglo B da pie a una mayor densidad de Rb. **2.88** (a) $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$, $^{18}_{8}O$ (b) Todos los isótopos son átomos del mismo elemento, oxígeno, con el mismo número atómico, 8 protones en el núcleo y 8 electrones. Esperamos que sus arreglos electrónicos sean iguales y que sus propiedades químicas sean muy similares. Cada uno tiene un número distinto de neutrones, un número de masa distinto y una masa atómica diferente.

2.91 (a) $^{69}_{31}Ga$, 31 protones, 38 neutrones; $^{71}_{31}Ga$, 31 protones, 40 neutrones (b) $^{69}_{31}Ga$, 60.3%, $^{71}_{31}Ga$, 39.7%. **2.94** (a) 5 cifras significativas (b) Un electrón tiene el 0.05444% de la masa de un átomo de ^{1}H. **2.98** (a) Óxido de níquel(II), 2+ (b) Óxido de manganeso(IV), 4+ (c) Óxido de cromo(III), 3+ (d) Óxido de molibdeno(VI), 6+ **2.102** (a) Cloruro de sodio (b) bicarbonato de sodio (o hidrogeno carbonato de sodio) (c) hipoclorito de sodio (d) hidróxido de sodio (e) carbonato de amonio (f) sulfato de calcio **2.104** (a) CaS, $Ca(HS)_2$ (b) HBr, $HBrO_3$ (c) AlN, $Al(NO_2)_3$ (d) FeO, Fe_2O_3 (e) NH_3, NH_4^+ (f) K_2SO_3, $KHSO_3$ (g) Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ (h) $HClO_3$, $HClO_4$

Capítulo 3

3.1 La ecuación (a) es la que mejor describe la reacción. **3.3** (a) NO_2 (b) No, ya que no hay manera de saber si las fórmulas empírica y molecular son iguales. El NO_2 representa la razón más simple de átomos en una molécula, pero no es la única fórmula molecular posible. **3.5** (a) $C_2H_5NO_2$ (b) 75.0 g/mol (c) 225 g (d) el %N en masa en la glicina es 18.7%.

3.7



$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$. Ocho átomos de N (4 moléculas de N_2) requieren 24 átomos de H (12 moléculas de H_2) para completar la reacción. Sólo hay 9 moléculas de H_2 disponibles, por lo que el H_2 es el reactivo limitante. Nueve moléculas de H_2 (18 átomos de H) determinan que se producen 6 moléculas de NH_3. Una molécula de N_2 está en exceso. **3.9** (a) La conservación de la masa (b) Los subíndices de las fórmulas químicas no deben modificarse cuando se balancean ecuaciones, ya que al cambiar el subíndice cambiamos la identidad del compuesto (*ley de la composición constante*). (c) $H_2O(l)$, $H_2O(g)$, $NaCl(ac)$, $NaCl(s)$ **3.11** (a) $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$
(b) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HNO_3(ac)$
(c) $CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + 4\,HCl(g)$
(d) $Al_4C_3(s) + 12\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Al(OH)_3(s) + 3\,CH_4(g)$
(e) $2\,C_5H_{10}O_2(l) + 13\,O_2(g) \longrightarrow 10\,CO_2(g) + 10\,H_2O(l)$
(f) $2\,Fe(OH)_3(s) + 3\,H_2SO_4(ac) \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3(ac) + 6\,H_2O(l)$
(g) $Mg_3N_2(s) + 4\,H_2SO_4(ac) \longrightarrow 3\,MgSO_4(ac) + (NH_4)_2SO_4(ac)$
3.13 (a) $CaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + C_2H_2(g)$
(b) $2\,KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,KCl(s) + 3\,O_2(g)$
(c) $Zn(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow ZnSO_4(ac) + H_2(g)$
(d) $PCl_3(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3\,HCl(ac)$
(e) $3\,H_2S(g) + 2\,Fe(OH)_3(s) \longrightarrow Fe_2S_3(s) + 6\,H_2O(g)$
3.15 (a) La fórmula se determina balanceando las cargas positiva y negativa del producto iónico. Todos los compuestos iónicos son sólidos. $2\,Na(s) + Br_2(l) \longrightarrow 2\,NaBr(s)$
(b) El segundo reactivo es $O_2(g)$. Los productos son $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. $2\,C_6H_6(l) + 15\,O_2(g) \longrightarrow 12\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$
3.17 (a) $Mg(s) + Cl_2(g) \longrightarrow MgCl_2(s)$
(b) $BaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} BaO(s) + CO_2(g)$
(c) $C_8H_8(l) + 10\,O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$
(d) $C_2H_6O(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(l)$
3.19 (a) $2\,Al(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AlCl_3(s)$ combinación
(b) $C_2H_4(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$ combustión
(c) $6\,Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2\,Li_3N(s)$ combinación
(d) $PbCO_3(s) \longrightarrow PbO(s) + CO_2(g)$ descomposición
(e) $C_7H_8O_2(l) + 8\,O_2(g) \longrightarrow 7\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)$ combustión

3.21 (a) 63.0 uma (b) 158.0 uma (c) 310.3 uma (d) 60.1 uma (e) 235.7 uma (f) 392.3 uma (g) 137.5 uma **3.23** (a) 16.8% (b) 16.1% (c) 21.1% (d) 28.8% (e) 27.2% (f) 26.5% **3.25** (a) 79.2% (b) 63.2% (c) 64.6% **3.27** (a) 6.022×10^{23} (b) El peso formular de una sustancia en uma tiene el mismo valor numérico que la masa molar expresada en gramos. **3.29** 23 g de Na contienen 1 mol de átomos; 0.5 mol de H_2O contiene 1.5 moles de átomos; 6.0×10^{23} moléculas contienen 2 moles de átomos. **3.31** 4.37×10^{25} kg (suponiendo que 160 lb tiene 3 cifras significativas). Un mol de gente pesa 7.31 veces lo que pesa la Tierra. **3.33** (a) 35.9 g $C_{12}H_{22}O_{11}$ (b) 0.7577 mol $Zn(NO_3)_2$ (c) 6.0×10^{17} moléculas de CH_3CH_2OH (d) 2.47×10^{23} átomos de C **3.35** (a) 0.373 g $(NH_4)_3PO_4$ (b) 5.737×10^{-3} mol Cl^- (c) 0.248 g $C_8H_{10}N_4O_2$ (d) 387 g colesterol/mol **3.37** (a) masa molar = 162.3 g (b) 3.08×10^{-5} mol de alicina (c) 1.86×10^{19} moléculas de alicina (d) 3.71×10^{19} átomos de S **3.39** (a) 2.500×10^{21} átomos de H (b) 2.083×10^{20} moléculas de $C_6H_{12}O_6$ (c) 3.460×10^{-4} mol de $C_6H_{12}O_6$ (d) 0.06227 g de $C_6H_{12}O_6$ **3.41** 3.2×10^{-8} mol de C_2H_3Cl/L; 1.9×10^{16} moléculas/L **3.43** (a) C_2H_6O (b) Fe_2O_3 (c) CH_2O **3.45** (a) $CSCl_2$ (b) C_3OF_6 (c) Na_3AlF_6 **3.47** (a) C_6H_{12} (b) NH_2Cl **3.49** (a) Fórmula empírica, CH; fórmula molecular, C_8H_8 (b) fórmula empírica, $C_4H_5N_2O$; fórmula molecular, $C_8H_{10}N_4O_2$ (c) fórmula empírica y fórmula molecular, $NaC_5H_8O_4N$ **3.51** (a) C_7H_8 (b) La fórmula empírica y molecular es $C_{10}H_{20}O$. **3.53** $x = 10$; $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ **3.55** Si la ecuación no está balanceada, las relaciones molares derivadas de los coeficientes serán incorrectas y originarán cantidades calculadas erróneas de productos. **3.57** (a) 2.40 mol HF (b) 5.25 g NaF (c) 0.610 g Na_2SiO_3 **3.59** (a) $Al(OH)_3(s) + 3\,HCl(ac) \longrightarrow AlCl_3(ac) + 3\,H_2O(l)$ (b) 0.701 g HCl (c) 0.855 g $AlCl_3$; 0.347 g H_2O (d) Masa de reactivos = 0.500 g + 0.701 g = 1.201 g; masa de productos = 0.855 g + 0.347 g = 1.202 g. La masa se conserva, en el rango de la precisión de los datos. **3.61** (a) $Al_2S_3(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,Al(OH)_3(s) + 3\,H_2S(g)$ (b) 14.7 g $Al(OH)_3$ **3.63** (a) 2.25 mol N_2 (b) 15.5 g NaN_3 (c) 548 g NaN_3 **3.65** (a) 5.50×10^{-3} mol Al (b) 1.47 g $AlBr_3$ **3.67** (a) El *reactivo limitante* determina el número máximo de moles de producto resultante de una reacción química; cualquier otro reactivo es un *reactivo en exceso*. (b) El reactivo limitante regula la cantidad de productos ya que se utiliza por completo durante la reacción; no se puede formar más producto cuando uno de los reactivos ya no está disponible. (c) Cuando se combinan relaciones, éstas se tratan de relaciones de moléculas y moles. Debido a que moléculas distintas tienen masas distintas, comparar las masas iniciales de reactivos no proporcionará una comparación de números de moléculas o moles. **3.69** (a) 2255 bicicletas (b) 50 marcos sobrantes, 305 ruedas sobrantes (c) los manubrios **3.71** El NaOH es el reactivo limitante; pueden producirse 0.925 mol de Na_2CO_3; sobran 0.075 mol de CO_2. **3.73** (a) El $NaHCO_3$ es el reactivo limitante. (b) 0.524 g CO_2 (c) sobra 0.238 g de ácido cítrico **3.75** 0.00 g de $AgNO_3$ (reactivo limitante), 1.94 g de Na_2CO_3, 4.06 g de Ag_2CO_3, 2.50 g de $NaNO_3$ **3.77** (a) El rendimiento teórico es 60.3 g de C_6H_5Br. (b) 70.1% de rendimiento **3.79** 28 g de S_8 rendimiento real **3.81** (a) $C_2H_4O_2(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$ (b) $Ca(OH)_2(s) \longrightarrow CaO(s) + H_2O(l)$ (c) $Ni(s) + Cl_2(g) \longrightarrow NiCl_2(s)$ **3.83** (a) 1.25×10^{22} átomos de C (b) 2.77×10^{-3} mol de $HC_9H_7O_4$; 1.67×10^{21} moléculas de $HC_9H_7O_4$ **3.85** (a) 8×10^{-20} g de Si (b) 2×10^{3} átomos de Si (con 2 cifras significativas, 1700 átomos de Si) (c) 1×10^{3} átomos de Ge (con dos cifras significativas, 1500 átomos de Ge) **3.87** (a) $C_{10}H_{18}O$ (b) $C_{10}H_{18}O$. La fórmula empírica también es la fórmula molecular. **3.89** C_6H_5Cl **3.91** (a) Peso atómico de X = 138.9 g/mol. (b) lantano, La **3.93** (a) 1.19×10^{-5} mol NaI (b) 8.1×10^{-3} g NaI **3.95** 1.1 kg H_2O **3.97** Al inicio están presentes 7.5 mol de H_2 y 4.5 mol de N_2

3.99 (a) $2\,C_2H_2(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$ (b) El O_2 es el reactivo limitante. (c) 6.7 g de C_2H_2, 0 g de O_2 (reactivo limitante), 11.0 g de CO_2, 2.25 g de H_2O **3.101** 6.46×10^{24} átomos de O **3.103** (a) 88 kg de CO_2 (b) 4×10^2 (400) kg CO_2 **3.105** (a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$; $SO_2(g) + CaO(s) \longrightarrow CaSO_3(s)$ (b) 7.9×10^7 g de CaO (c) 1.7×10^8 g de $CaSO_3$ **3.107** (a) 14 g de HCN (b) 26 g de NaCN (c) El fuego produce 8.7×10^2 g de HCN, mucho más que una dosis letal.

Capítulo 4

4.1 El diagrama (c) representa al Li_2SO_4 **4.3** (a) AX es un no electrolito. (b) AY es un electrolito débil. (c) AZ es un electrolito fuerte. **4.5** El sólido A es NaOH, el B es AgBr y el C es glucosa. **4.7** El (b) NO_3^- y el (c) NH_4^+ siempre serán iones espectadores. **4.9** En una reacción redox, los electrones son transferidos desde la sustancia oxidada hacia la sustancia reducida. En una reacción ácido-base, los protones son transferidos desde un ácido hasta una base. **4.11** No. Las disoluciones electrolíticas conducen la electricidad, debido a que los iones disueltos transportan la carga a través de la disolución desde un electrodo hasta el otro. **4.13** Aunque las moléculas de H_2O son eléctricamente neutras, existe una distribución desigual de electrones en la molécula. Los extremos parcialmente positivos de las moléculas de H_2O son atraídas hacia los aniones del sólido, mientras los extremos parcialmente negativos son atraídos hacia los cationes. Por lo tanto, tanto los cationes como los aniones de un sólido iónico están rodeados y separados (disueltos) por el H_2O. **4.15** (a) $ZnCl_2(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac)$ (b) $HNO_3(ac) \longrightarrow H^+(ac) + NO_3^-(ac)$ (c) $(NH_4)_2SO_4(ac) \longrightarrow 2\,NH_4^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$ (d) $Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac)$ **4.17** Moléculas de HCOOH, iones H^+ y iones $HCOO^-$; $HCOOH(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HCOO^-(ac)$ **4.19** (a) Soluble (b) insoluble (c) soluble (d) insoluble (e) insoluble **4.21** (a) $Na_2CO_3(ac) + 2\,AgNO_3(ac) \longrightarrow Ag_2CO_3(s) + 2\,NaNO_3(ac)$ (b) No precipita (c) $FeSO_4(ac) + Pb(NO_3)_2(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + Fe(NO_3)_2(ac)$ **4.23** (a) Na^+, SO_4^{2-} (b) Na^+, NO_3^- (c) NH_4^+, Cl^- **4.25** La disolución contiene Pb^{2+}.
4.27

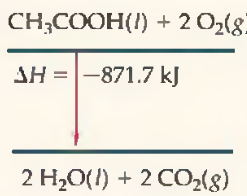
Compuesto	Resultado con $Ba(NO_3)_2$	Resultado con NaCl
$AgNO_3(ac)$	No precipita	AgCl precipita
$CaCl_2(ac)$	No precipita	No precipita
$Al_2(SO_4)_3(ac)$	$BaSO_4$ precipita	No precipita

Esta secuencia de pruebas sin duda identificaría el contenido de la botella. **4.29** El LiOH es una base fuerte, el HI es un ácido fuerte y el CH_3OH es un compuesto molecular no electrolítico. El ácido fuerte HI tendrá la mayor concentración de protones solvatados. **4.31** (a) Un ácido monoprótico tiene un H ionizable (ácido), mientras que un ácido diprótico tiene dos. (b) Un ácido fuerte se ioniza por completo en disolución acuosa, mientras que en el caso de un ácido débil sólo se ioniza una fracción de moléculas. (c) Un ácido es un donador de H^+ y una base es un aceptor de H^+. **4.33** Como ácidos fuertes, el HCl, HBr y HI se ionizan por completo en disolución acuosa. Éstos existen exclusivamente como $H^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$, $H^+(ac)$ y $Br^-(ac)$, $H^+(ac)$ y $I^-(ac)$, respectivamente. Como ácido débil, el HF sólo se ioniza parcialmente. En disolución existe como una mezcla de moléculas neutras de HF(*ac*), $H^+(ac)$ y $F^-(ac)$. **4.35** (a) Ácido, mezcla de iones y moléculas (electrolito débil) (b) ninguno de los anteriores, completamente como moléculas (no electrolito) (c) sal, completamente como iones (electrolito fuerte) (d) base, completamente como iones (electrolito fuerte) **4.37** (a) H_2SO_3, electrolito débil (b) C_2H_5OH, no electrolito (c) NH_3, electrolito débil (d) $KClO_3$, electrolito fuerte (e) $Cu(NO_3)_2$, electrolito fuerte **4.39** (a) $2\,HBr(ac) + Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow CaBr_2(ac) + 2\,H_2O(l)$; $H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$ (b) $Cu(OH)_2(s) + 2\,HClO_4(ac) \longrightarrow Cu(ClO_4)_2(ac) + 2\,H_2O(l)$; $Cu(OH)_2(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + Cu^{2+}(ac)$ (c) $Al(OH)_3(s) + 3\,HNO_3(ac) \longrightarrow Al(NO_3)_3(ac) + 3\,H_2O(l)$; $Al(OH)_3(s) + 3\,H^+(ac) \longrightarrow 3\,H_2O(l) + Al^{3+}(ac)$ **4.41** (a) $CdS(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow CdSO_4(ac) + H_2S(g)$; $Cd(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow H_2S(g) + Cd^{2+}(ac)$ (b) $MgCO_3(s) + 2\,HClO_4(ac) \longrightarrow Mg(ClO_4)_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$; $MgCO_3(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g) + Mg^{2+}(ac)$ **4.43** (a) $CaCO_3(s) + 2\,HNO_3(ac) \longrightarrow Ca(NO_3)_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$; $2\,H^+(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$ (b) $FeS(s) + 2\,HBr(ac) \longrightarrow FeBr_2(ac) + H_2S(g)$; $FeS(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2S(g)$ **4.45** (a) En términos de transferencia de electrones, la oxidación es la pérdida de electrones por parte de una sustancia, y la reducción es la ganancia de electrones. (b) Con respecto a los números de oxidación, cuando una sustancia se oxida, su número de oxidación aumenta. Cuando una sustancia se reduce, su número de oxidación disminuye. **4.47** Los metales de la región A son más fáciles de oxidar. Los no metales de la región D son menos fáciles de oxidar. **4.49** (a) +4 (b) +4 (c) +7 (d) +1 (e) 0 (f) −1 **4.51** (a) $N_2 \longrightarrow 2\,NH_3$, el N se reduce; $3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$, el H se oxida (b) $Fe^{2+} \longrightarrow Fe$, el Fe se reduce; $Al \longrightarrow Al^{3+}$, el Al se oxida (c) $Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl^-$, el Cl se reduce; $2\,I^- \longrightarrow I_2$, el I se oxida (d) $S^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$, el S se oxida; $H_2O_2 \longrightarrow H_2O$; el O se reduce **4.53** (a) $Mn(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow MnSO_4(ac) + H_2(g)$; $Mn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + H_2(g)$ (b) $2\,Cr(s) + 6\,HBr(ac) \longrightarrow 2\,CrBr_3(ac) + 3\,H_2(g)$; $2\,Cr(s) + 6\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 3\,H_2(g)$ (c) $Sn(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow SnCl_2(ac) + H_2(g)$; $Sn(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + H_2(g)$ (d) $2\,Al(s) + 6\,HCOOH(ac) \longrightarrow 2\,Al(HCOO)_3(ac) + 3\,H_2(g)$; $2\,Al(s) + 6\,HCOOH(ac) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 6\,HCOO^-(ac) + 3\,H_2(g)$ **4.55** (a) $Fe(s) + Cu(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Fe(NO_3)_2(ac) + Cu(s)$ (b) NR (c) $Sn(s) + 2\,HBr(ac) \longrightarrow SnBr_2(ac) + H_2(g)$ (d) NR (e) $2\,Al(s) + 3\,CoSO_4(ac) \longrightarrow Al_2(SO_4)_3(ac) + 3\,Co(s)$ **4.57** (a) i. $Zn(s) + Cd^{2+}(ac) \longrightarrow Cd(s) + Zn^{2+}(ac)$; ii. $Cd(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow Ni(s) + Cd^{2+}(ac)$ (b) El Cd se encuentra entre el Zn y el Ni en la serie de actividad. (c) Colocar una cinta de hierro en $CdCl_2(ac)$. Si se deposita Cd(*s*), el Cd es menos activo que el Fe; si no hay reacción, el Cd es más activo que el Fe. Haga la misma prueba con Co si el Cd es menos activo que el Fe o con Cr si el Cd es más activo que el Fe. **4.59** (a) Intensiva; la razón de la cantidad de soluto con la cantidad total de disolución es la misma, sin importar cuánta disolución esté presente. (b) El término 0.50 mol de HCl define una cantidad (~18 g) de la sustancia pura HCl. El término HCl 0.50 *M* es una razón; ésta indica que hay 0.50 mol de HCl de soluto en 1.0 litro de disolución. **4.61** (a) NH_4Cl 0.0500 *M* (b) 0.125 mol de HNO_3 (c) 183 mL de 1.50 *M* KOH **4.63** 16 g de $Na^+(ac)$ **4.65** BAC de 0.08 = 0.02 *M* de CH_3CH_2OH (alcohol) **4.67** (a) 5.21 g de KBr (b) 0.06537 *M* de $Ca(NO_3)_2$ (c) 10.2 mL de 1.50 *M* de Na_3PO_4 **4.69** (a) El K_2CrO_4 0.15 *M* tiene la concentración más elevada de K^+. (b) 30.0 mL de K_2CrO_4 0.15 *M* tiene más iones K^+. **4.71** (a) Na^+ 0.25 *M*, NO_3^- 0.25 *M* (b) Mg^{2+} 1.3×10^{-2} *M*, SO_4^{2-} 1.3×10^{-2} *M* (c) $C_6H_{12}O_6$ 0.0150 *M* (d) Na^+ 0.111 *M*, Cl^- 0.111 *M*, NH_4^+ 0.0292 *M*, CO_3^{2-} 0.0146 *M*

4.73 (a) 16.9 mL de NH_3 14.8 *M* (b) NH_3 0.296 *M*
4.75 (a) Agregar 21.4 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ a un matraz volumétrico de 250 mL, disolverlos en un pequeño volumen de agua y agregar agua hasta la marca del cuello del matraz. Agitar bien para asegurar un mezclado total. (b) Enjuagar bien, limpiar y llenar una bureta de 50 mL con la $C_{12}H_{22}O_{11}$ 1.50 *M*. Verter 23.3 mL de esta disolución en un recipiente volumétrico de 350 mL, agregar agua hasta la marca y mezclar muy bien.
4.77 $HC_2H_3O_2$ 1.398 *M* **4.79** 0.227 g de KCl **4.81** (a) 38.0 mL de $HClO_4$ 0.115 *M* (b) 769 mL de HCl 0.128 *M* (c) $AgNO_3$ 0.408 *M* (d) 0.275 g de KOH **4.83** 27 g de $NaHCO_3$ **4.85** Disolución de $Ca(OH)_2$ 1.22×10^{-2} *M*; la solubilidad del $Ca(OH)_2$ es 0.0904 g en 100 mL de disolución. **4.87** (a) $NiSO_4(ac)$ + $2\,KOH(ac) \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + K_2SO_4(ac)$ (b) $Ni(OH)_2$ (c) el KOH es el reactivo limitante. (d) 0.927 g de $Ni(OH)_2$ (e) $Ni^{2+}(ac)$ 0.0667 *M*, $K^+(ac)$ 0.0667 *M*, $SO_4{}^{2-}(ac)$ 0.100 *M*
4.89 91.40% $Mg(OH)_2$ **4.93** El primer precipitado es $AgCl(s)$, el segundo es $SrSO_4(s)$. Debido a que no se forma precipitado alguno con la adición de $OH^-(ac)$ a la disolución restante, los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} deben estar ausentes en la disolución original. **4.94** (a, b) Exp. 1: No hay reacción (NR); Exp. 2: $2\,Ag^+(ac)$ $CrO_4{}^{2-}(ac) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$ precipitado rojo; Exp. 3: NR; Exp. 4: $2\,Ag^+(ac) + C_2O_4{}^{2-}(ac) \longrightarrow Ag_2C_2O_4(s)$ precipitado blanco; Exp. 5: $Ca^{2+}(ac) + C_2O_4{}^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_2O_4(s)$ precipitado blanco; Exp. 6: $Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$ precipitado blanco. (c) Las sales cromato parecen ser más solubles que las sales oxalato. **4.100** KBr 1.42 *M* **4.104** H_2O_2 0.496 *M*
4.106 (a) La masa molar del ácido es 136 g/mol. (b) La fórmula molecular es $C_8H_8O_2$. **4.109** (a) $Mg(OH)_2(s)$ + $2\,HNO_3(ac) \longrightarrow Mg(NO_3)_2(ac) + 2\,H_2O(l)$ (b) el HNO_3 es el reactivo limitante. (c) Están presentes 0.0923 mol de $Mg(OH)_2$, 0 mol de HNO_3 y 0.00250 mol de $Mg(NO_3)_2$.
4.113 1.766% de Cl^- en masa **4.115** 2.8×10^{-5} g de Na_3AsO_4 en 1.00 L de H_2O

Capítulo 5

5.1 Conforme cae el libro, la energía potencial disminuye y la energía cinética aumenta. En el momento anterior al impacto, toda la energía potencial se ha convertido en energía cinética, por lo que la energía cinética total del libro es de 85 J, suponiendo que no hay transferencia de energía en forma de calor. **5.4** (a) No. La distancia recorrida hacia la cima de una montaña depende de la trayectoria que siguió el escalador. La distancia es una función de la trayectoria, no una función de estado. (b) Sí. El cambio de elevación depende únicamente de la ubicación del campamento base y de la altura de la montaña, no de la trayectoria hacia la cima. El cambio en la elevación es una función de estado, no una función de la trayectoria.
5.6 (a) Las temperaturas del sistema y el entorno se igualarán, por lo que la temperatura del sistema más caliente disminuirá y la temperatura del entorno más frío amentará. El signo de q es $(-)$; el proceso es exotérmico. (b) Si no cambia el volumen ni la presión del sistema, $w = 0$ y $\Delta E = q = \Delta H$. El cambio en la energía interna es igual al cambio en la entalpía.
5.9 (a) $\Delta H_A = \Delta H_B + \Delta H_C$. El diagrama y la ecuación muestran que el cambio de entalpía neta de un proceso es independiente de la trayectoria, es decir, ΔH es una función de estado. (b) $\Delta H_Z = \Delta H_X + \Delta H_Y$. (c) La ley de Hess establece que el cambio de entalpía de una reacción neta Z es la suma de los cambios de entalpía de las etapas X y Y, sin importar si la reacción en realidad ocurre mediante esta trayectoria. Los diagramas son una manifestación visual de la ley de Hess.
5.11 Un objeto puede tener energía en virtud de su movimiento o posición. La energía cinética depende de la masa del objeto y su velocidad. La energía potencial depende de la posición del objeto con respecto al cuerpo con el que interactúa. **5.13** (a) 84 J (b) 20 cal (c) Cuando la pelota golpea la arena, su velocidad (y por lo tanto su energía cinética) desciende a cero. Casi toda la energía cinética es transferida a la arena, la cual se deforma cuando la pelota aterriza. Algo de energía es liberada en forma de calor debido a la fricción entre la pelota y la arena. **5.15** 1 Btu = 1054 J **5.17** (a) El *sistema* es la parte bien definida del universo cuyos cambios de energía están en estudio. (b) Un *sistema cerrado* puede intercambiar calor pero no masa con su entorno. **5.19** (a) Trabajo es una fuerza aplicada a cierta distancia. (b) La cantidad de trabajo realizado es la magnitud de la fuerza multiplicada por la distancia a la que se aplicó. $w = F \times d$. **5.21** (a) Gravedad; se realiza trabajo debido a que la fuerza de gravedad es opuesta al levantamiento del lápiz. (b) Fuerza mecánica; se realiza trabajo debido a que la fuerza del resorte se opone a la compresión a cierta longitud. **5.23** (a) En cualquier cambio químico o físico, la energía no se crea ni se destruye; la energía se conserva. (b) La *energía interna (E)* de un sistema es la suma de todas las energías cinética y potencial de los componentes del sistema. (c) La energía interna de un sistema cerrado aumenta cuando se realiza trabajo sobre el sistema y cuando se transfiere calor al sistema. **5.25** (a) $\Delta E = 76$ kJ, endotérmico (b) $\Delta E = 0.84$ kJ, endotérmico (c) $\Delta E = -80.0$ kJ, exotérmico
5.27 (a) Debido a que el sistema no realiza trabajo en el caso (2), el gas absorberá casi toda la energía en forma de calor; el gas del caso (2) tendrá la temperatura más elevada. (b) En el caso (2) $w = 0$ y $q = 100$ J. En el caso (1) la energía se utilizará para realizar trabajo sobre el entorno $(-w)$, pero una parte será absorbida como calor $(+q)$. (c) ΔE es mayor en el caso (2) debido a que los 100 J aumentan la energía interna del sistema, en lugar de que una parte de la energía realice trabajo sobre el entorno. **5.29** (a) Una *función de estado* es una propiedad que depende únicamente del estado físico (presión, temperatura, etc.) del sistema, no de la trayectoria seguida para llegar al estado actual. (b) La energía interna es una función de estado; el calor no es una función de estado. (c) El trabajo no es una función de estado. La cantidad de trabajo requerido para pasar de un estado a otro depende de la serie de procesos específicos o trayectoria utilizada para lograr el cambio. **5.31** (a) ΔH en general es más fácil de medir que ΔE ya que a presión constante $\Delta H = q$. El flujo de calor asociado con un proceso a presión constante pude medirse con facilidad como un cambio de temperatura, mientras que medir el ΔE requiere un medio para medir tanto q y w. (b) El proceso es exotérmico. **5.33** A presión constante, $\Delta E = \Delta H - P\,\Delta V$. Los valores de P y ΔV o T y Δn deben ser conocidos para calcular ΔE a partir de ΔH.
5.35 $\Delta E = -97$ kJ; $\Delta H = -79$ kJ
5.37 (a) $CH_3COOH(l) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + 2\,CO_2(g)$, $\Delta H = -871.7$ kJ

(b) 

5.39 El reactivo, $2\,Cl(g)$, tiene la entalpía más alta.
5.41 (a) Exotérmica (b) -59 kJ de calor transferido (c) 6.43 g de MgO producidos (d) 112 kJ de calor absorbido **5.43** (a) -13.1 kJ (b) -1.14 kJ (c) 9.83 J **5.45** (a) $\Delta H = 726.5$ kJ (b) $\Delta H = -1453$ kJ (c) La reacción directa exotérmica tiene condiciones termodinámicas más favorables. (d) La evaporación es endotérmica. Si el producto fuera $H_2O(g)$, la reacción sería más endotérmica y tendría un ΔH negativo más pequeño.
5.47 (a) J/mol-°C o J/mol-K (b) J/g-°C o J/g-K (c) Para calcular la capacidad calorífica a partir del calor específico, la masa de la pieza de tubo de cobre en particular debe ser conocida.
5.49 (a) 4.184 J/g-K (b) 75.40 J/mol-°C (c) 774 J/°C (d) 904 kJ
5.51 3.00×10^4 J **5.53** $\Delta H = -45.7$ kJ/mol de NaOH

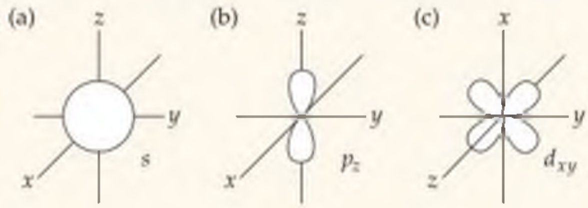
5.55 $\Delta E_{rxn} = -25.5$ kJ/g de $C_6H_4O_2$ o -2.75×10^3 kJ/mol de $C_6H_4O_2$ **5.57** (a) Capacidad calorífica del calorímetro = 14.4 kJ/°C (b) 5.40 °C **5.59** La ley de Hess es una consecuencia del hecho de que la entalpía es una función de estado. Debido a que el ΔH es independiente de la trayectoria, podemos describir un proceso mediante cualquier serie de pasos o etapas que se suman para dar el proceso general. El ΔH del proceso es la suma de los valores de ΔH de las etapas. **5.61** $\Delta H = -1300.0$ kJ **5.63** $\Delta H = -2.49 \times 10^3$ kJ **5.65** (a) Las *condiciones estándar* para los cambios de entalpía son $P = 1$ atm y cierta temperatura común, por lo general 298 K. (b) La *entalpía de formación* es el cambio de entalpía que ocurre cuando se forma un compuesto a partir de sus elementos. (c) La *entalpía estándar de formación* ΔH_f° es el cambio de entalpía que acompaña a la formación de un mol de una sustancia a partir de los elementos en sus estados estándar. **5.67** (a) $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$, $\Delta H_f^\circ = -46.19$ kJ (b) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$, $\Delta H_f^\circ = -296.9$ kJ (c) $Rb(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) + \frac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow RbClO_3(s)$, $\Delta H_f^\circ = -392.4$ kJ (d) $N_2(g) + 2\,H_2(g) + \frac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow NH_4NO_3(s)$, $\Delta H_f^\circ = -365.6$ kJ **5.69** $\Delta H^\circ_{rxn} = -847.6$ kJ **5.71** (a) $\Delta H^\circ_{rxn} = -196.6$ kJ (b) $\Delta H^\circ_{rxn} = 37.1$ kJ (c) $\Delta H^\circ_{rxn} = -976.94$ kJ (d) $\Delta H^\circ_{rxn} = -68.3$ kJ **5.73** $\Delta H_f^\circ = -248$ kJ **5.75** (a) $C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2} O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(g)$, $\Delta H = -5064.9$ kJ (b) $8\,C(s, g) + 9\,H_2(g) \longrightarrow C_8H_{18}(l)$ (c) $\Delta H_f^\circ = -259.5$ kJ **5.77** (a) $C_2H_5OH(l) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(g)$ (b) $\Delta H^\circ_{rxn} = -1234.8$ kJ (c) 2.11×10^4 kJ/L de calor producido (d) 0.071284 g de CO_2/kJ de calor emitido **5.79** (a) El *valor energético* es la cantidad de calor producido cuando hace combustión 1 g de sustancia (combustible). (b) 5 g de grasas **5.81** 104 o 1×10^2 Cal/porción **5.83** 59.7 Cal **5.85** (a) $\Delta H_{comb} = -1850$ kJ/mol de C_3H_4, -1926 kJ/mol de C_3H_6, -2044 kJ/mol de C_3H_8 (b) $\Delta H_{comb} = -4.616 \times 10^4$ kJ/kg de C_3H_4, -4.578×10^4 kJ/kg de C_3H_6, -4.635×10^4 kJ/kg de C_3H_8 (c) Estas tres sustancias arrojan casi las mismas cantidades de calor por unidad de masa, pero el propano es marginalmente más eficiente que las otras dos sustancias. **5.87** (a) 469.4 m/s (b) 5.124×10^{-21} J (c) 3.086 kJ/mol **5.90** La reacción espontánea en la bolsa de aire es probable que sea exotérmica, con $-\Delta H$ y por lo tanto $-q$. Cuando la bolsa se infla, el sistema realiza trabajo, por lo que el signo de w también es negativo. **5.93** $\Delta H = 38.95$ kJ; $\Delta E = 36.48$ kJ **5.96** (a) 8.0×10^{10} kJ energía liberada (b) 1.9×10^4 ton de dinamita **5.100** 4.90 g de CH_4 **5.103** (a) $\Delta H_f^\circ = 35.4$ kJ (b) Debemos medir el calor de combustión del $B_5H_9(l)$. **5.105** (a) $\Delta H^\circ = -631.3$ kJ (b) 3 moles de acetileno gaseoso tienen una mayor entalpía. (c) Los valores energéticos son 50 kJ/g para el $C_2H_2(g)$ y 42 kJ/g para el $C_6H_6(l)$. **5.109** Si se utiliza todo el trabajo para aumentar la energía potencial del hombre, al subir la escalera utiliza 58 Cal y no compensará la orden extra de papas fritas de 245 Cal (se necesitarán más de 58 Cal para subir las escaleras, ya que parte de la energía se utiliza para mover las piernas y otra parte se perderá en forma de calor). **5.112** (a) 1.479×10^{-18} J/molécula (b) 1×10^{-15} J/fotón. Los rayos X tienen aproximadamente 1000 veces más energía que la que se produce por la combustión de 1 molécula de $CH_4(g)$. **5.115** (a) El ΔH° para la neutralización de los ácidos es HNO_3, -55.8 kJ; HCl, -56.1 kJ; NH_4^+, -4.1 kJ. (b) $H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$ es la ecuación iónica neta para las dos primeras reacciones. $NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow NH_3(ac) + H_2O(l)$ (c) Los valores de ΔH° para las dos primeras reacciones son casi idénticos, -55.9 kJ y -56.2 kJ. Como los iones espectadores no cambian durante una reacción y estas dos reacciones tienen la misma ecuación iónica neta, no es sorprendente que tengan el mismo ΔH°. (d) Es más probable que los ácidos fuertes donen H^+ que los ácidos débiles. La neutralización de los dos ácidos fuertes es energéticamente favorable, mientras que la tercera reacción apenas lo es. El NH_4^+ es quizá un ácido débil. **5.117** (a) $\Delta H^\circ = -65.7$ kJ (b) El ΔH° de la ecuación molecular completa será el mismo que el ΔH° de la ecuación iónica neta. Debido a que el cambio general de entalpía es la entalpía de los productos menos la entalpía de los reactivos, las contribuciones de los iones espectadores se cancelan. (c) El ΔH_f° del $AgNO_3(ac)$ es -100.4 kJ/mol.

Capítulo 6

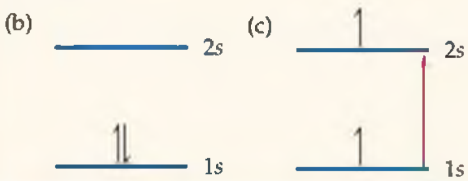
6.2 (a) 0.1 m o 10 cm (b) No. La radiación visible tiene longitudes de onda mucho más cortas que 0.1 m. (c) La energía y la longitud de onda son inversamente proporcionales. Los fotones con la radiación más larga de 0.1 m tienen menos energía que los fotones visibles. (d) La radiación con $\lambda = 0.1$ m se encuentra en la porción de energía más baja de la región de microondas. Es probable que el aparato sea un horno de microondas. **6.5** (a) $n = 1$, $n = 4$ (b) $n = 1$, $n = 2$ (c) En orden de longitud de onda creciente y energía decreciente: (iii) < (iv) < (ii) < (i) **6.8** (a) En el cuadro de la izquierda, los dos electrones no pueden tener el mismo espín. (b) Es necesario voltear una de las flechas del cuadro de la izquierda, de tal forma que una apunte hacia arriba y la otra hacia abajo. (c) Al grupo 6A **6.9** (a) Metros (b) 1/segundo (c) metros/segundo **6.11** (a) Verdadero (b) Falso. La frecuencia de la radiación disminuye conforme aumenta la longitud de onda. (c) Falso. La luz ultravioleta tiene longitudes de onda más cortas que las de la luz visible. (d) Falso. Los rayos X viajan a la misma velocidad que los hornos de microondas. (e) Falso. La radiación electromagnética y las ondas de sonido viajan a velocidades diferentes. **6.13** La longitud de onda de los rayos X < ultravioleta < luz verde < luz roja < infraroja < ondas de radio **6.15** (a) $3.0 \times 10^{13}\ s^{-1}$ (b) 5.45×10^{-7} m = 545 nm (c) La radiación en (b) es visible, la radiación en (a) no lo es. (d) 1.50×10^4 m **6.17** $5.64 \times 10^{14}\ s^{-1}$; verde. **6.19** La cuantización significa que los cambios de energía sólo pueden ocurrir de acuerdo con ciertos incrementos permitidos. Si el cuanto del crecimiento humano es de un pie, este crecimiento ocurre instantáneamente con incrementos de un pie. Los niños experimentan estímulos de crecimiento de un pie; su altura puede cambiar sólo en incrementos de un pie. **6.21** (a) $4.61 \times 10^{14}\ s^{-1}$ (b) 1.84×10^5 J (c) $\Delta E = 3.06 \times 10^{-19}$ J **6.23** (a) $\lambda = 3.3\ \mu m$, $E = 6.0 \times 10^{-20}$ J; $\lambda = 0.154$ nm, $E = 1.29 \times 10^{-15}$ J (b) El fotón de 3.3 μm está en la región infrarroja y el fotón de 0.154 nm está en la región de rayos X; el fotón de rayos X tiene mayor energía. **6.25** (a) 6.11×10^{-19} J/fotón (b) 368 kJ/mol (c) 1.64×10^{15} fotones (d) 368 kJ/mol **6.27** (a) La radiación ~1×10^{-6} m se encuentra en la parte infrarroja del espectro. (b) 8.1×10^{16} fotones/s **6.29** (a) $E_{min} = 7.22 \times 10^{-19}$ J (b) $\lambda = 275$ nm (c) $E_{120} = 1.66 \times 10^{-18}$ J. La energía en exceso del fotón de 120 nm se convierte en la energía cinética del electrón emitido. $E_k = 9.3 \times 10^{-19}$ J/electrón. **6.31** Cuando se aplica a los átomos, el concepto de energías cuantizadas significa que sólo ciertos valores de ΔE están permitidos. Éstos se representan mediante las líneas del espectro de emisión de los átomos excitados. **6.33** (a) Se emite (b) se absorbe (c) se emite **6.35** (a) $E_2 = -5.45 \times 10^{-19}$ J; $E_6 = -0.606 \times 10^{-19}$ J; $\Delta E = 4.84 \times 10^{-19}$ J; $\lambda = 410$ nm; visible, violeta. (b) $E_1 = -2.18 \times 10^{-18}$ J; $E_\infty = 0$ J; $\Delta E = 2.18 \times 10^{-18}$ J/electrón = 1.31×10^3 kJ/mol (c) La energía de ionización del hidrógeno, calculada a partir del modelo de Bohr, coincide con el resultado experimental en tres cifras significativas. **6.37** (a) Sólo líneas con $n_f = 2$ representan valores de ΔE y longitudes de onda que se encuentran en la parte visible del espectro. Las líneas con $n_f = 1$ tienen longitudes de onda

más cortas y las líneas con $n_f > 2$ tienen longitudes de onda más largas que la radiación visible. (b) $n_i = 3$, $n_f = 2$; $\lambda = 6.56 \times 10^{-7}$ m; ésta es la línea roja a 656 nm. $n_i = 4$, $n_f = 2$; $\lambda = 4.86 \times 10^{-7}$ m; ésta es la línea azul a 486 nm. $n_i = 5$, $n_f = 2$; $\lambda = 4.34 \times 10^{-7}$ m; ésta es la línea violeta a 434 nm. **6.39** (a) Región ultravioleta (b) $n_i = 6$, $n_f = 1$ **6.41** (a) $\lambda = 5.6 \times 10^{-37}$ m (b) $\lambda = 2.65 \times 10^{-34}$ m (c) $\lambda = 2.3 \times 10^{-13}$ m (d) $\lambda = 1.51 \times 10^{-11}$ m **6.43** 4.14×10^3 m/s **6.45** (a) $\Delta x \geq 4 \times 10^{-27}$ m (b) $\Delta x \geq 3 \times 10^{-10}$ m **6.47** (a) El principio de incertidumbre establece que hay un límite en cuanto a cómo podemos conocer simultáneamente la ubicación y el momento exactos (una cantidad relacionada con la energía) de un electrón. El modelo de Bohr establece que los electrones se mueven alrededor del núcleo en orbitas circulares de radio y energía conocidos. Esto viola el principio de incertidumbre. (b) De Broglie estableció que los electrones presentan propiedades tanto de partículas como de ondas, que cada partícula tiene una onda asociada con ella. Una función de onda es la descripción matemática del carácter ondulatorio de un electrón. (c) Aunque no podemos predecir la posición exacta de un electrón en un estado de energía permitido, podemos determinar la probabilidad de encontrar a un electrón en una posición específica. Este conocimiento estadístico de la posición del electrón es la *densidad de probabilidad* y es una función de Ψ^2, el cuadrado de la función de onda Ψ. **6.49** (a) $n = 4$, $l = 3, 2, 1, 0$ (b) $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ (c) $m_l = 2$, $l \geq 2$ o $l = 2, 3$ o 4 **6.51** (a) 3*p*: $n = 3$, $l = 1$ (b) 2*s*: $n = 2$, $l = 0$ (c) 4*f*: $n = 4$, $l = 3$ (d) 5*d*: $n = 5$, $l = 2$ **6.53** (a) imposible, 1*p* (b) posible (c) posible (d) imposible, 2*d*

6.55



6.57 (a) Los orbitales 1*s* y 2*s* del átomo de hidrógeno tienen la misma forma general esférica, pero el orbital 2*s* tiene una extensión radial mayor y un nodo más que el orbital 1*s*. (b) Un solo orbital 2p es direccional en el sentido de que su densidad electrónica se concentra a lo largo de uno de los tres ejes cartesianos del átomo. El orbital $d_{x^2-y^2}$ tiene la densidad electrónica a lo largo de los ejes *x* y *y*, mientras que el orbital p_x tiene la densidad únicamente a lo largo del eje *x*. (c) La distancia promedio de un electrón del núcleo en un orbital 3*s* es mayor que para un electrón en un orbital 2*s*. (d) $1s < 2p < 3d < 4f < 6s$ **6.59** (a) En el caso del átomo de hidrógeno, los orbitales con el mismo número cuántico principal, *n*, tienen la misma energía. (b) En un átomo polielectrónico, para un valor dado de *n*, la energía orbital aumenta cuando aumenta el valor de *l*: $s < p < d < f$. **6.61** (a) Hay dos evidencias principales para el "espín" electrónico. El experimento Stern-Gerlach muestra que los átomos con un solo electrón desapareado interactúan de forma distinta con un campo magnético no homogéneo. El análisis de los detalles del espectro de líneas de emisión de átomos polielectrónicos revela que cada línea es en realidad un par de líneas muy cercanas. Ambas observaciones pueden explicarse si los electrones tienen la propiedad del espín.



6.63 (a) 6 (b) 10 (c) 2 (d) 14 **6.65** (a) Los "electrones de valencia" son aquellos involucrados en el enlace químico. Forman una parte o todos los electrones de la capa externa presentados después del centro. (b) Los "electrones centrales" son electrones de la capa interna que tienen la configuración electrónica del gas noble más cercano. (c) Cada cuadro representa un orbital. (d) El espín electrónico es representado por la dirección de las medias flechas. **6.67** (a) Cs, [Xe]$6s^1$ (b) Ni, [Ar]$4s^2 3d^8$ (c) Se, [Ar]$4s^2 3d^{10} 4p^4$ (d) Cd, [Kr]$5s^2 4d^{10}$ (e) U, [Rn]$5f^3 6d^1 7s^2$ (f) Pb, [Xe]$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ **6.69** (a) F^-, [He]$2s^2 2p^6$ o [Ne] (b) I^-, [Kr]$5s^2 5p^6$ o [Xe] (c) O^{2-}, [He]$2s^2 2p^6$ o [Ne] (d) K^+, [Ne]$3s^2 3p^6$ o [Ar] (e) Mg^{2+}, [He]$2s^2 2p^6$ o [Ne] (f) Al^{3+}, [He]$2s^2 2p^6$ o [Ne] **6.71** (a) He (b) O (c) Cr (d) Te (e) H **6.73** (a) El quinto electrón llenaría la subcapa 2*p* antes que la 3*s*. (b) O el centro es [He] o la configuración electrónica externa debería ser $3s^2 3p^3$. (c) La subcapa 3*p* se llenaría antes que la 3*d*. **6.75** (a) $\lambda_A = 3.6 \times 10^{-8}$ m, $\lambda_B = 8.0 \times 10^{-8}$ m (b) $\nu_A = 8.4 \times 10^{15}\ s^{-1}$, $\nu_B = 3.7 \times 10^{15}\ s^{-1}$ (c) A, ultravioleta; B, ultravioleta **6.77** 66.7 min **6.80** 430–490 nm **6.84** (a) La serie de Paschen se encuentra en la región infrarroja. (b) $n_i = 4$, $\lambda = 1.87 \times 10^{-6}$ m; $n_i = 5$, $\lambda = 1.28 \times 10^{-6}$ m; $n_i = 6$, $\lambda = 1.09 \times 10^{-6}$ m **6.87** $\nu = 1.02 \times 10^7$ m/s **6.90** (a) *l* (b) *n* y *l* (c) m_s (d) m_l **6.96** Si m_s tuviera tres valores permitidos en lugar de dos, cada orbital alojaría tres electrones en lugar de dos. Suponiendo que no hay cambio en los valores de *n*, *l* y *ml*, el número de elementos en cada una de las primeras cuatro filas sería: 1a. fila, 3 elementos; 2a. fila, 12 elementos; 3a. fila, 12 elementos; 4a. fila, 27 elementos **6.99** (a) 1.7×10^{28} fotones (b) 34 s **6.103** (a) La teoría de Bohr se basó en el modelo nuclear del átomo de Rutherford: una carga positiva densa en el centro y una carga negativa difusa a su alrededor. La teoría de Bohr entonces especificó la naturaleza de la carga negativa difusa. La teoría existente antes del modelo nuclear era el modelo del pudín con pasas de Thomson: electrones discretos distribuidos en una nube difusa de carga positiva. La teoría de Bohr no podía haberse basado en el modelo del átomo de Thomson. (b) La hipótesis de De Broglie es que el electrón exhibe tanto propiedades de partícula como de onda. La conclusión de Thomson de que los electrones tienen masa es una propiedad de partícula, mientras que la naturaleza de los rayos catódicos es una propiedad de onda. La hipótesis de De Broglie en realidad explica estas dos observaciones aparentemente contradictorias sobre las propiedades de los electrones.

Capítulo 7

7.2 La bola de billar es una analogía más apropiada para el radio atómico de no enlace. La bola de billar tiene un límite "duro" definido y puede utilizarse para modelar las interacciones de no enlace en las que no hay penetración de nubes de electrones. Si utilizamos la bola de billar para representar el radio atómico de enlace de un átomo de flúor, sobreestimamos este radio. Cuando los átomos se enlazan, las interacciones de atracción ocasionan que sus nubes electrónicas se penetren unas a otras, lo que ocasiona que los núcleos se acerquen más que durante una colisión de no enlace (bola de billar). **7.5** El cambio de energía para la reacción es la energía de ionización de A más la afinidad electrónica de A. El proceso es endotérmico tanto para el cloro como para el sodio. **7.7** Mendeleyev colocó elementos con propiedades químicas y físicas dentro de una familia o columna de su tabla. En el caso de los elementos no descubiertos, dejó espacios en blanco. Predijo propiedades de los "faltantes" de acuerdo con las propiedades de otros elementos de la familia y en los de cada lado. **7.9** Aunque el Si es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, sus formas abundantes son compuestos. Para que fuera "descubierto", el Si elemental tuvo que ser químicamente removido de uno de sus compuestos. El descubrimiento esperó técnicas químicas más sofisticadas disponibles en el siglo XIX.

7.11 (a) La *carga nuclear efectiva*, Z_{ef}, es una representación del campo eléctrico promedio que experimenta un solo electrón. Es el ambiente promedio creado por el núcleo y los otros electrones en una molécula, expresado como una carga positiva neta en el núcleo. (b) Al avanzar de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, la carga nuclear efectiva aumenta. **7.13** (a) Para el Na y el K, $Z_{ef} = 1$. (b) Para el Na y el K, $Z_{ef} = 2.2$. (c) Las reglas de Slater dan valores cercanos a los cálculos detallados: Na, 2.51; K, 3.49. (d) Ambas aproximaciones dan el mismo valor de Z_{ef} para el Na y el K; ninguno explica el aumento gradual en Z_{ef} al descender por un grupo. **7.15** Los electrones $n = 3$ del Kr experimentan una mayor carga nuclear efectiva y por lo tanto tienen mayor probabilidades de estar cerca del núcleo. **7.17** (a) Los radios atómicos se determinan midiendo las distancias entre los átomos en varias situaciones. (b) Los radios de enlace se calculan a partir de la separación internuclear de dos átomos unidos por un enlace químico. Los radios de no enlace se calculan a partir de la separación internuclear entre dos átomos gaseosos que colisionan y se separan pero no se enlazan. (c) Para un elemento dado, el radio de no enlace siempre es más grande que el radio de enlace. **7.19** 1.37 Å **7.21** A partir de la suma de los radios atómicos, As — I = 2.52 Å. Éste es muy cercano al valor experimental de 2.55 Å. **7.23** (a) Disminuyen (b) aumentan (c) $F < S < P < As$ **7.25** (a) $Be < Mg < Ca$ (b) $Br < Ge < Ga$ (c) $Si < Al < Tl$ **7.27** (a) Las repulsiones electrostáticas se reducen al remover un electrón de un átomo neutro, la carga nuclear efectiva aumenta y el catión es más pequeño. (b) La repulsión electrostática adicional producida al agregar un electrón a un átomo neutro disminuye la carga nuclear efectiva experimentada por los electrones de valencia e incrementa el tamaño del anión. (c) Al bajar por una columna, los electrones de valencia se alejan más del núcleo y experimentan un mayor apantallamiento por parte de los electrones centrales. Una extensión radial mayor de los electrones de valencia contrarresta el aumento en Z. **7.29** La esfera roja es un metal; su tamaño disminuye en la reacción, característico del cambio en el radio cuando un átomo metálico forma un catión. La esfera azul es un no metal; su tamaño aumenta en la reacción, característico del cambio en el radio cuando un átomo no metálico forma un anión. **7.31** (a) Una serie isoelectrónica es un grupo de átomos o iones que tiene el mismo número de electrones y la misma configuración electrónica. (b) (i) Al^{3+} : Ne (ii) Ti^{4+} : Ar (iii) Br^- : Kr (iv) Sn^{2+} : Cd **7.33** (a) Na^+ (b) Asuma un centro de He de 2 electrones. F^- : $Z_{ef} = 7$; Na^+ : $Z_{ef} = 9$. (c) F^- : $Z_{ef} = 4.85$; Na^+ : $Z_{ef} = 6.85$. (d) En el caso de iones los isoelectrónicos, las configuraciones electrónicas y por lo tanto los valores de apantallamiento (*S*) son iguales. Conforme aumenta la carga nuclear (Z), la carga nuclear efectiva (Z_{ef}) aumenta y el radio iónico disminuye. **7.35** $Cl < S < K$ (b) $K^+ < Cl^- < S^{2-}$ (c) En los átomos neutros, el valor *n* del electrón externo del K es mayor que el valor *n* de los electrones de valencia del S y el Cl, por lo que los átomos de K son más grandes. Cuando se elimina el electrón 4*s*, el K^+ es isoelectrónico con el Cl^- y el S^{2-}, por lo que el ion con el valor más grande de Z, K^+, es más pequeño. **7.37** (a) El O^{2-} es más grande que el O debido a que el aumento en las repulsiones que acompaña la adición de electrones ocasiona que la nube electrónica se expanda. (b) El S^{2-} es más grande que el O^{2-} debido a que en el caso de partículas con cargas iguales, el tamaño aumenta al descender por una familia. (c) El S^{2-} es más grande que el K^+ debido a que los dos iones son isoelectrónicos y el K^+ tiene la Z y la Z_{ef} más grande. (d) El K^+ es más grande que el Ca^{2+}, debido a que en el caso de las partículas isoelectrónicas el ion con la Z más pequeña tiene el radio más grande. **7.39** $B(g) \longrightarrow B^+(g) + e^-$; $B^+(g) \longrightarrow B^{2+}(g) + e^-$; $B^{2+}(g) \longrightarrow B^{3+}(g) + e^-$ **7.41** (a) Los electrones de cualquier átomo están enlazados al átomo por sus atracciones electrostáticas con el núcleo. Por lo tanto, es necesario añadir energía para sacar a un electrón de un átomo. La energía de ionización, ΔE para este proceso, es entonces positiva. (b) El F tiene una mayor energía de ionización que el O, ya que el F tiene una Z_{ef} mayor y los electrones externos en ambos elementos se encuentran aproximadamente a la misma distancia del núcleo. (c) La segunda energía de ionización de un elemento es mayor que la primera, debido a que se necesita más energía para superar la Z_{ef} más grande del catión 1+ que la del átomo neutro. **7.43** (a) Entre más pequeño es el átomo, mayor es su primera energía de ionización. (b) De los elementos no radiactivos, el He tiene la primera energía de ionización más grande y el Cs la más pequeña. **7.45** (a) Ar (b) Be (c) Co (d) S (e) Te **7.47** (a) In^{3+}, $[Kr]4d^{10}$ (b) Sb^{3+}, $[Kr]5s^24d^{10}$ (c) Te^{2-}, $[Kr]5s^24d^{10}5p^6$ o [Xe] (d) Te^{6+}, $[Kr]4d^{10}$ (e) Hg^{2+}, $[Xe]4f^{14}5d^{10}$ (f) Rh^{3+}, $[Kr]4d^6$ **7.49** (a) Ni^{2+}, $[Ar]3d^8$, 2 electrones desapareados (b) Sn^{2+}, $[Kr]5s^24d^{10}$, 0 electrones desapareados **7.51** Los valores positivos, endotérmicos, para la energía de ionización y afinidad electrónica significan que se necesita energía para quitar o añadir electrones. Los electrones de valencia del Ar experimentan la Z_{ef} más grande de cualquiera de los elementos del tercer periodo, lo que da como resultado una energía de ionización grande y positiva. Cuando se agrega un electrón al Ar, entonces los electrones $n = 3$ se vuelven electrones centrales que apantallan a los electrones adicionales de forma tan efectiva que el Ar^- tiene una energía más elevada que un átomo de Ar y un electrón libre. Esto da como resultado una afinidad electrónica grande y positiva. **7.53** Afinidad electrónica del Br: $Br(g) + 1\,e^- \longrightarrow Br^-(g)$; $[Ar]4s^23d^{10}4p^5 \longrightarrow [Ar]4s^23d^{10}4p^6$; afinidad electrónica del Kr: $Kr(g) + 1\,e^- \longrightarrow Kr^-(g)$; $[Ar]4s^23d^{10}4p^6 \longrightarrow [Ar]4s^23d^{10}4p^65s^1$. El Br^- adopta la configuración electrónica estable del Kr; el electrón añadido experimenta en esencia la misma Z_{ef} y estabilización que los demás electrones de valencia y la afinidad electrónica es negativa. En el ion Kr^-, el electrón añadido ocupa el orbital de energía más elevada 5*s*. Un electrón 5*s* está más alejado del núcleo y está apantallado de forma más efectiva por el centro esférico Kr, y no es estabilizado por el núcleo; la afinidad electrónica es positiva. **7.55** (a) Energía de ionización (I_1) del Ne: $Ne(g) \longrightarrow Ne^+(g) + 1\,e^-$; $[He]2s^22p^6 \longrightarrow [He]2s^22p^5$; afinidad electrónica ($E_1$) del F: $F(g) + 1\,e^- \longrightarrow F^-(g)$; $[He]2s^22p^5 \longrightarrow [He]2s^22p^6$. (b) La I_1 del Ne es positiva; la E_1 del F es negativa. (c) Un proceso es aparentemente el inverso del otro, con una diferencia importante. El Ne tiene una Z y Z_{ef} mayor, por lo que esperamos que la I_1 del Ne sea más grande y de signo opuesto a la E_1 del F. **7.57** Entre más pequeña es la primera energía de ionización de un elemento, mayor es el carácter metálico de dicho elemento. **7.59** Según las energías de ionización, el carácter metálico del Al es similar al del Ca y Sr; es evidente que es más metálico que los metaloides de los grupos 4A y 5A. **7.61** Iónicos: MgO, Li_2O, Y_2O_3; moleculares: SO_2, P_2O_5, N_2O, XeO_3. Los compuestos iónicos se forman por la combinación de un metal y un no metal; los compuestos moleculares están formados por dos o más no metales. **7.63** (a) Un óxido ácido disuelto en agua produce una disolución ácida; un óxido básico disuelto en agua produce una disolución básica. (b) Los óxidos de no metales, como el SO_3, son ácidos; los óxidos de metales, como el CaO, son básicos. **7.65** (a) Heptaóxido de dicloro (b) $2\,Cl_2(g) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Cl_2O_7(l)$ (c) Aunque la mayoría de los óxidos no metálicos que hemos visto, como el CO_2 o el SO_2, son gases, un punto de ebullición de 81 °C no es totalmente inesperado para una molécula grande como el Cl_2O_7. (d) El Cl_2O_7 es un óxido ácido, por lo que será más reactivo frente a una base, OH^-. **7.67** (a) $BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(ac)$ (b) $FeO(s) + 2\,HClO_4(ac) \longrightarrow Fe(ClO_4)_2(ac) + H_2O(l)$ (c) $SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$ (d) $CO_2(g) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Na_2CO_3(ac) + H_2O(l)$ **7.69** (a) Na, $[Ne]3s^1$; Mg, $[Ne]3s^2$ (b) Cuando forman iones ambos adoptan la configuración estable del Ne; el Na pierde un electrón y el Mg dos

electrones para lograr esta configuración. (c) La carga nuclear efectiva del Mg es mayor, por lo que su energía de ionización es más grande. (d) El Mg es menos reactivo debido a que tiene una energía de ionización más elevada. (e) El radio atómico del Mg es más pequeño debido a que su carga nuclear efectiva es más grande. **7.71** (a) El Ca es más reactivo debido a que tiene una energía de ionización más baja que el Mg. (b) El K es más reactivo debido a que tiene una energía de ionización más baja que el Ca. **7.73** (a) $2\,K(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,KCl(s)$ (b) $SrO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Sr(OH)_2(ac)$ (c) $4\,Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,Li_2O(s)$ (d) $2\,Na(s) + S(l) \longrightarrow Na_2S(s)$ **7.75** (a) La energía de ionización del H se encuentra entre la del C y la del N. (b) La energía de ionización del Li se encuentra entre la del Na y la del Mg. (c) Estas series son consistentes con la asignación del H como un no metal y del Li como un metal. **7.77** (a) F, $[He]2s^22p^5$; Cl, $[Ne]3s^23p^5$ (b) El F y el Cl están en el mismo grupo y ambos adoptan una carga iónica de 1−. (c) Los electrones de valencia $2p$ del F están más cerca del núcleo y más estrechamente unidos que los electrones $3p$ del Cl, por lo que la energía de ionización del F es mayor. (d) La elevada energía de ionización del F aunada a una afinidad electrónica exotérmica relativamente grande lo hace más reactivo que el Cl frente al H_2O. (e) Aunque el F tiene casi la misma carga nuclear efectiva que el Cl, su pequeño radio atómico da lugar a grandes repulsiones cuando se le agrega un electrón, por lo que la afinidad electrónica general del F es menos exotérmica que la del Cl. (f) Los electrones de valencia $2p$ del F están más cerca del núcleo, por lo que el radio atómico es más pequeño que el del Cl. **7.79** (a) El término "inerte" se desechó porque ya no describía a todos los elementos del grupo 8A. (b) En la década de 1960 los científicos descubrieron que el Xe reacciona con sustancias que tienen una fuerte tendencia a quitar electrones, como el F_2. Por lo tanto, el Xe no podía clasificarse como un gas "inerte". (c) El grupo ahora se conoce como el de los gases nobles. **7.81** (a) $2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$ (b) $Xe(g) + F_2(g) \longrightarrow XeF_2(g)$; $Xe(g) + 2\,F_2(g) \longrightarrow XeF_4(s)$; $Xe(g) + 3\,F_2(g) \longrightarrow XeF_6(s)$ (c) $S(s) + H_2(g) \longrightarrow H_2S(g)$ (d) $2\,F_2(g) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,HF(ac) + O_2(g)$ **7.83** Hasta $Z = 82$, hay tres ejemplos en los que los pesos atómicos están en orden inverso con respecto a los números atómicos, Ar y K; Co y Ni; Te y I. En cada caso, el isótopo más abundante del elemento con el número atómico más grande tiene un protón más, pero menos neutrones que el elemento con el número atómico más pequeño. El menor número de neutrones ocasiona que el elemento con la Z más grande tenga un peso atómico más pequeño que lo esperado. **7.85** (a) 5+ (b) 4.8+ (c) El escudamiento es mayor para los electrones $3p$, debido a la penetración de los electrones $3s$, por lo que la Z_{ef} de los electrones $3p$ es menor que la de los $3s$. (d) El primer electrón perdido es un electrón $3p$, ya que éste tiene una Z_{ef} más pequeña y experimenta menos atracción del núcleo que un electrón $3s$. **7.88** Al movernos a través de los elementos representativos, los electrones añadidos a los orbitales de valencia ns o np no se apantallan de forma efectiva entre sí. El aumento en Z no es acompañado por un aumento similar en S. La Z_{ef} aumenta y el tamaño atómico disminuye. Al movernos a través de los elementos de transición, los electrones se añaden a los orbitales $(n-1)d$, los cuales apantallan significativamente a los electrones de valencia ns. El aumento en Z es acompañado por un aumento correspondiente en S. La Z_{ef} aumenta de manera más lenta y el tamaño atómico disminuye más lento. **7.91** La subcapa llena $4f$ del Hf da pie a un cambio mucho mayor en Z y Z_{ef} al movernos del Zr al Hf que al movernos del Y al La. Este mayor aumento en Z_{ef} al movernos del Zr al Hf da pie a un menor aumento en el radio atómico que al movernos del Y al La. **7.94** I_1 a I_4 representan la pérdida de los electrones $2p$ y $2s$ de la capa externa del átomo. Z es constante a pesar de que la eliminación de cada electrón reduce la repulsión entre los electrones restantes, por lo que Z_{ef} aumenta e I aumenta. I_5 e I_6 representan la pérdida de los electrones centrales 1s. Estos electrones están más cerca del núcleo y experimentan la carga nuclear completa, por lo que los valores de I_5 e I_6 son significativamente mayores que $I_1 - I_4$. I_6 es mayor que I_5 debido a que se ha eliminado toda repulsión electrón-electrón.

7.96 O, $[He]2s^22p^4$ [↑↓] [↑↓ | ↑ | ↑] (2s, 2p)

O^{2-}, $[He]2s^22p^6 = [Ne]$ [↑↓] [↑↓ | ↑↓ | ↑↓] (2s, 2p)

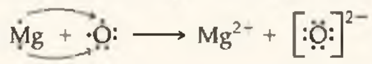
O^{3-}, $[Ne]3s^1$

El tercer electrón sería añadido al orbital $3s$, el cual se encuentra más alejado del núcleo y más intensamente escudado por el centro [Ne]. La atracción general de este electrón $3s$ por el núcleo de oxígeno no es lo suficientemente fuerte para que el O^{3-} sea una partícula estable. **7.98** (a) El grupo de metales 2B tiene subcapas $(n-1)d$ completas. Un electrón adicional ocuparía una subcapa np y sería escudado sustancialmente tanto por electrones ns como $(n-1)d$. Éste no es un estado de energía más bajo que el del átomo neutro y un electrón libre. (b) El grupo de elementos 1B tiene la configuración electrónica genérica $ns^1(n-1)d^{10}$. Un electrón adicional completaría la subcapa ns y experimentaría repulsión por el otro electrón ns. Si bajamos por el grupo, el tamaño de la subcapa ns aumenta y los efectos repulsivos disminuyen, por lo que la carga nuclear efectiva aumenta y las afinidades electrónicas se vuelven más negativas. **7.101** $O_2 < Br_2 < K < Mg$. El O_2 y el Br_2 son no metales no polares. El O_2, con una masa molar mucho menor, debería tener el punto de fusión más bajo. El K y el Mg son sólidos metálicos con puntos de fusión más elevados que los dos no metales. Debido a que los metales alcalinotérreos son en general más duros, más densos y con puntos de fusión más elevados que los metales alcalinos, el Mg debe tener el punto de fusión más alto del grupo. Este orden de los puntos de fusión se confirma con los datos de las tablas 7.4, 7.5, 7.6 y 7.7. **7.106** (a) Li, $[He]2s^1$; $Z_{ef} \approx 1+$. (b) $I_1 \approx 5.45 \times 10^{-19}$ J/mol ≈ 328 kJ/mol (c) El valor estimado de 328 kJ/mol es menor que el valor de la tabla 7.4 de 520 kJ/mol. Nuestro estimado de Z_{ef} fue un límite inferior; los electrones centrales [He] no escudan perfectamente al electrón $2s$ de la carga nuclear. (d) De acuerdo con la energía de ionización experimental, $Z_{ef} = 1.26$. Este valor es mayor que el estimado en el inciso (a), pero coincide bien con el valor de "Slater" de 1.3 y es consistente con la explicación del inciso (c). **7.109** (a) Mg_3N_2 (b) $Mg_3N_2(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,MgO(s) + 2\,NH_3(g)$; la fuerza impulsora es la producción de $NH_3(g)$ (c) 17% Mg_3N_2 (d) $3\,Mg(s) + 2\,NH_3(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s) + 3\,H_2(g)$. El NH_3 es el reactivo limitante y se forman 0.46 g de H_2. (e) $\Delta H^\circ_{rxn} = -368.70$ kJ

Capítulo 8

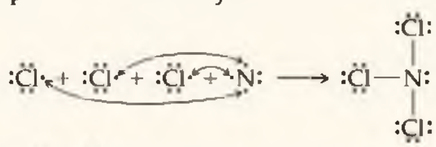
8.2 (a) A^{2+} se combina con Y^{2-} y B^+ se combina con X^- para formar compuestos con una relación 1 : 1 de cationes y aniones. (b) AY. La energía de red aumenta conforme la carga iónica aumenta y disminuye conforme la distancia entre iones aumenta. A y Y tienen cargas mayores, aunque las separaciones A — Y y B — X son casi iguales. (c) BX tiene la energía de red más pequeña. **8.5** (a) Al movernos de izquierda a derecha a lo largo de la molécula, el primer C necesita 2 átomos de H, el segundo necesita 1, el tercero no necesita y el cuarto necesita 1. (b) En orden de longitud de enlace creciente: $3 < 1 < 2$ (c) En orden de entalpía de enlace creciente: $2 < 1 < 3$ **8.7** (a) Los electrones de valencia son aquellos que forman parte de un enlace químico. Esto en general implica a los electrones que se encuentran más allá de la configuración central de gas noble del átomo, aunque a veces sólo son los electrones de la capa externa.

(b) Un átomo de nitrógeno tiene 5 electrones de valencia. (c) El átomo (Si) tiene 4 electrones de valencia. **8.9** P, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Los electrones $n = 3$ son electrones de valencia; los otros no son electrones de valencia. Los electrones de valencia participan en el enlace químico, los otros no.
8.11 (a) ·Ȧl· (b) :B̤̈r: (c) :Ä̤r: (d) ·Sr·
8.13



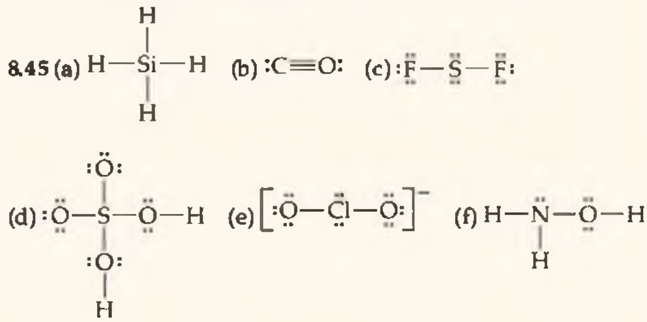
8.15 (a) AlF_3 (b) K_2S (c) Y_2O_3 (d) Mg_3N_2 **8.17** (a) Sr^{2+}, $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6 = [Kr]$, configuración de gas noble (b) Ti^{2+}, $[Ar]3d^2$ (c) Se^{2-}, $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6 = [Kr]$, configuración de gas noble (d) Ni^{2+}, $[Ar]3d^8$ (e) Br^-, $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6 = [Kr]$, configuración de gas noble (f) Mn^{3+}, $[Ar]3d^4$ **8.19** (a) La *energía de red* es la energía requerida para separar por completo un mol de un compuesto sólido iónico en sus iones gaseosos. (b) La magnitud de la energía de red depende de las magnitudes de las cargas de los dos iones, sus radios y el arreglo de los iones en la red. **8.21** KF, 808 kJ/mol; CaO, 3414 kJ/mol; ScN, 7547 kJ/mol. Las distancias interiónicas en los tres compuestos son similares. En el caso de los compuestos con separaciones iónicas similares, las energías de red deben relacionarse como el producto de las cargas de los iones. Las energías de red de arriba se relacionan de forma aproximada como 1 : 4 : 9. Las ligeras variaciones se deben a las pequeñas diferencias en las separaciones iónicas. **8.23** Debido a que las cargas iónicas son las mismas en los dos compuestos, las separaciones KBr y CsCl deben ser aproximadamente iguales. **8.25** La gran energía de atracción entre los iones con cargas opuestas Ca^{2+} y O^{2-} compensa por mucho la energía requerida para formar Ca^{2+} y O^{2-} a partir de los átomos neutros. **8.27** La energía de red del RbCl(*s*) es +692 kJ/mol. Este valor es más pequeño que la energía de red del NaCl debido a que el Rb^+ tiene un radio iónico más grande que el Na^+ y, por lo tanto, no puede aproximarse al Cl^- tanto como puede hacerlo el Na^+. **8.29** (a) Un *enlace covalente* es el enlace que se forma cuando dos átomos comparten uno o más pares de electrones. (b) Cualquier compuesto simple cuyos átomos componentes sean no metales, como el H_2, SO_2 y CCl_4, son moleculares y tiene enlaces covalentes entre los átomos. (c) Covalente, ya que es un gas a temperaturas ambiente y menores.

8.31

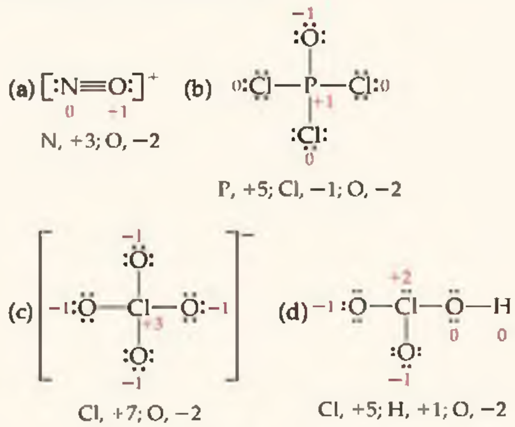


8.33 (a) $O=O$ (b) Se necesita un enlace doble debido a que no hay electrones suficientes para satisfacer la regla del octeto con enlaces sencillos y pares no compartidos. (c) Entre más grande es el número de pares de electrones compartidos entre dos átomos, más corta es la distancia entre los átomos. Un enlace doble O═O es más corto que un enlace sencillo O—O. **8.35** (a) La electronegatividad es la capacidad de un átomo en una molécula de atraer electrones hacia él. (b) El intervalo de electronegatividades en la escala de Pauling es 0.7–4.0. (c) El flúor es el elemento más electronegativo. (d) El cesio es el elemento menos electronegativo que no es radiactivo. **8.37** (a) O (b) C (c) P (d) Be **8.39** Los enlaces en (a), (c) y (d) son polares. El elemento más electronegativo en cada enlace polar es: (a) F (c) O (d) I **8.41** (a) La carga calculada del H y el O es 0.38*e*. (b) A partir del Ejercicio resuelto 8.5, la carga calculada del H y el Cl en el HCl es 0.178*e*. El enlace O—H del OH es más polar que el enlace H—Cl del HCl. (c) Sí. La electronegatividad del O es mayor que la del Cl, por lo que la diferencia de electronegatividad entre el O y el H es mayor que entre el Cl y el H. Según la electronegatividad, esperamos que el OH sea más polar que el HCl. **8.43** (a) $SiCl_4$, molecular, tetracloruro de silicio; LaF_3, iónico, fluoruro de lantano(III) (b) $FeCl_2$, iónico, cloruro de hierro(II); $ReCl_6$, molecular (metal en alto estado de oxidación), hexacloruro de renio. (c) $PbCl_4$, molecular (en contraste con el RbCl evidentemente iónico), tetracloruro de plomo; RbCl, iónico, cloruro de rubidio

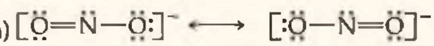
8.45



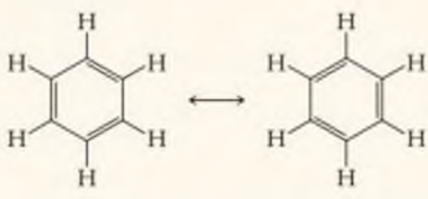
8.47 (a) La *carga formal* es la carga en cada átomo de una molécula, suponiendo que todos los átomos tienen la misma electronegatividad. (b) Las cargas formales no son cargas reales. Son un sistema de contabilidad que asume una covalencia perfecta, un extremo para la posible distribución electrónica en una molécula. (c) Los números de oxidación son un sistema de contabilidad que asume que el elemento más electronegativo aloja a todos los electrones en un enlace. La verdadera distribución electrónica es cierta combinación de los dos extremos. **8.49** Las cargas formales aparecen en las estructuras de Lewis; los números de oxidación se muestran debajo de cada estructura.



8.51 (a)

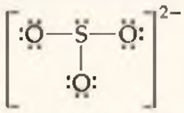
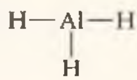


(b) El O_3 es isoelectrónico con el NO_2^-; ambos tienen 18 electrones de valencia. (c) Debido a que cada enlace N—O tiene un carácter de doble enlace, la longitud del enlace N—O en el NO_2^- debe ser más corto que un enlace sencillo N—O. **8.53** Entre más pares de electrones compartan dos átomos, más corto es el enlace. Por lo tanto, las longitudes de enlace C—O varían en el orden $CO < CO_2 < CO_3^{2-}$. **8.55** (a) Podemos dibujar dos estructuras de Lewis igualmente válidas para el benceno.



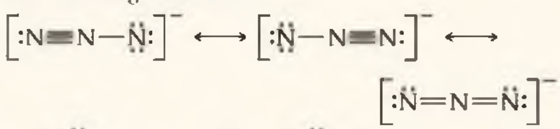
El concepto de resonancia dicta que la verdadera descripción del enlace es cierta hibridación o combinación de estas dos estructuras de Lewis. La combinación más evidente de estas dos estructuras de resonancia es una molécula con seis enlaces

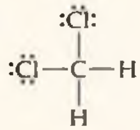
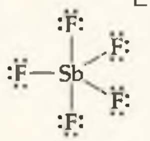
equivalentes C — C con longitudes iguales. (b) Para que los seis enlaces C — C del benceno sean equivalentes, cada uno debe tener cierto carácter de doble enlace, Es decir, más de un par de electrones, pero menos de dos están involucrados en cada enlace C — C. Este modelo predice una longitud de enlace C — C uniforme que es más corta que la de un enlace sencillo pero más larga que la de un enlace doble. **8.57** (a) La regla del octeto establece que los átomos ganarán, perderán o compartirán electrones hasta que estén rodeados por ocho electrones de valencia. (b) La regla del octeto aplica a los iones individuales de un compuesto iónico. Por ejemplo, en el $MgCl_2$, el Mg pierde 2 e^- para volverse Mg^{2+} con la configuración electrónica del Ne. Cada átomo de Cl gana un electrón para formar Cl^- con la configuración electrónica del Ar. **8.59** Las excepciones más comunes a la regla del octeto son moléculas con más de ocho electrones alrededor de uno o más átomos.

8.61 (a)  (b) 

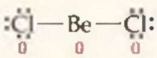
Es posible dibujar otras estructuras de resonancia que violan la regla del octeto, pero la mejor estructura individual, la que aparece aquí, obedece la regla del octeto

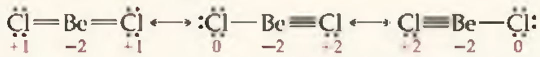
6 electrones alrededor del Al

(c) 

(d)  (e) 

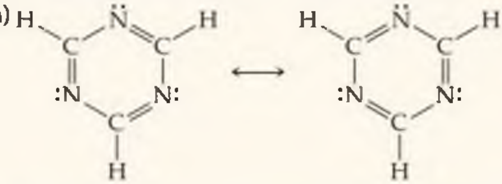
10 electrones alrededor del Sb

8.63 (a)  Esta estructura viola la regla del octeto.

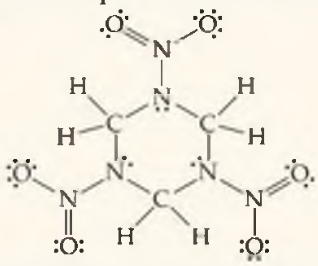
(b) 

(c) Debido a que las cargas formales se disminuyen al mínimo en la estructura que viola la regla del octeto, esta forma es quizá la más importante. Ésta es una conclusión diferente para las moléculas que tienen estructuras de resonancia con octetos expandidos que disminuyen al mínimo la carga formal. **8.65** (a) $\Delta H = -304$ kJ (b) $\Delta H = -82$ kJ (c) $\Delta H = -467$ kJ **8.67** (a) $\Delta H = -321$ kJ (b) $\Delta H = -103$ kJ (c) $\Delta H = -203$ kJ **8.69** (a) Exotérmica (b) El ΔH calculado a partir de las entalpías de enlace (−97 kJ) es ligeramente más exotérmico (más negativo) que el obtenido utilizando valores de ΔH_f° (−92.38 kJ). **8.71** La entalpía de enlace promedio Ti — Cl es 430 kJ/mol. **8.73** (a) Seis elementos (no radiactivos). Sí, pertenecen a la misma familia, suponiendo que el H se coloca con los metales alcalinos. El símbolo de Lewis representa el número de electrones de valencia de un elemento y todos los elementos de la misma familia tienen el mismo número de electrones de valencia. De acuerdo con la definición de familia, todos los elementos con el mismo símbolo de Lewis deben estar en la misma familia. **8.75** (a) 779 kJ/mol (b) 627 kJ/mol (c) 2195 kJ/mol **8.79** (a) Una molécula polar tiene un momento dipolar que puede medirse, mientras que una molécula no polar tiene un momento dipolar neto de cero. (b) Sí. Si X y Y tienen electronegatividades diferentes, la densidad electrónica alrededor del átomo más electronegativo será mayor y producirá una separación de carga o dipolo en la molécula. (c) $\mu = Qr$. El momento dipolar, μ, es el producto de la magnitud de las cargas separadas, Q, y la distancia entre ellas, r.

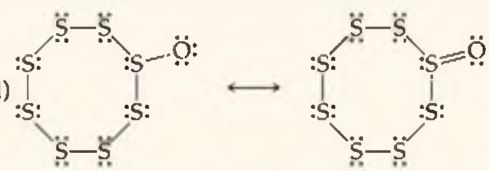
8.83 (a) La fórmula empírica del Compuesto 1 es RuO_2. (b) La fórmula empírica del Compuesto 2 es RuO_4. (c) El compuesto molecular amarillo es RuO_4, tetraóxido de rutenio. El compuesto iónico negro rd RuO_2, óxido de rutenio(IV).

8.85 (a) 

Las estructuras que mostramos aquí disminuyen al mínimo las cargas formales de los átomos. (b) Las distancias de enlace carbono-nitrógeno deben estar en el intervalo 1.40-1.41 Å, valores intermedios entre los enlaces C — N y C ═ N. **8.88** (a) +1 (b) −1 (c) +1 (suponiendo que el electrón impar está en el N) (d) 0 (e) +3 **8.91** El ΔH es +42 kJ para la primera reacción y −200 kJ para la segunda. La última es mucho más favorable debido a que la formación de 2 moles de enlaces O — H es más exotérmica que la formación de 1 mol de enlaces H — H.

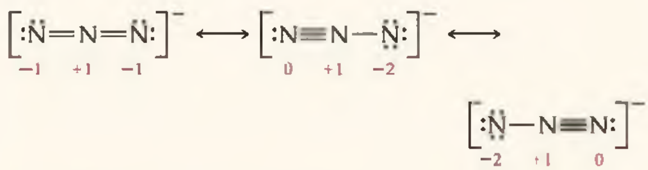
8.94 (a) 

(b) Cada grupo terminal O ═ N — O tiene dos posibles ubicaciones para el N ═ O; esto da pie a 8 estructuras de resonancia con el esqueleto carbono-nitrógeno que aparece en (a). Podemos dibujar las estructuras con N ═ N pero éstas no disminuyen al mínimo la carga formal. Existen 7 estructuras de resonancia con uno o más N ═ N, para un total de 15 estructuras de resonancia.
(c) $C_3H_6N_6O_6(s) \longrightarrow 3\ CO(g) + 3\ N_2(g) + 3\ H_2O(g)$
(d) De acuerdo con la tabla 8.4, los enlaces sencillos, N — N tienen la entalpía de enlace más pequeña y son los más débiles. (e) La entalpía de descomposición de la estructura de resonancia en (a) es −1668 kJ/mol de $C_3H_6N_6O_6$. Para la estructura de resonancia con 3 enlaces 3 N ═ N y 6 N — O, $\Delta H = -2121$ kJ/mol. El valor real está entre estos dos valores. El cambio de entalpía de 5.0 g de RDX está entonces en el intervalo 38-48 kJ. **8.96** (a) 1.77 Å (b) 1.75-1.76 Å (c) Las estructuras de resonancia del SO_2 indican que el enlace azufre-oxígeno es uno intermedio entre un enlace doble y uno sencillo, por lo que la longitud de enlace de 1.43 Å debe ser significativamente más corta que la distancia del enlace sencillo de 1.75 Å.

(d) 

Para explicar la distancia del enlace azufre-oxígeno de 1.48 Å, una estructura de resonancia con S ═ O debe contribuir a la estructura verdadera. El átomo de azufre unido al oxígeno en esta estructura de resonancia tiene más de un octeto de electrones y viola la regla del octeto. **8.97** (a) Ti^{2+}, [Ar]$3d^2$; Ca, [Ar]$4s^2$. Los dos electrones de valencia del Ti^{2+} y Ca están en niveles cuánticos principales diferentes y en subcapas distintas. (b) En el Ca, el $4s$ es de menor energía que el $3d$, mientras que en el caso del Ti^{2+} el $3d$ es de menor energía que el $4s$. (c) Sólo hay un orbital $4s$, por lo que los dos electrones de valencia del Ca están apareados; hay 5 orbitales degenerados $3d$, por lo que los dos electrones de valencia del Ti^{2+} están desapareados.

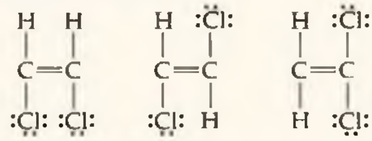
8.100 (a) A, In_2S; B, InS; C, In_2S_3 (b) A, In(I); B, In(II); C, In(III) (c) In(I), $[Kr]5s^24d^{10}$; In(II), $[Kr]5s^14d^{10}$; In(III), $[Kr]4d^{10}$. Ninguna de éstas son configuraciones de gases nobles. (d) El In(III) del compuesto C tiene el radio iónico más pequeño. Al eliminar de manera sucesiva electrones de un átomo se reduce la repulsión electrónica, se aumenta la carga nuclear efectiva experimentada por los electrones de valencia y se disminuye el radio iónico. (e) La energía de red aumenta conforme aumenta la carga iónica y conforme disminuye la distancia interiónica. Sólo cambia la carga y el tamaño del In en los tres compuestos. El In(I) del compuesto A tiene la carga más baja y el radio iónico más grande, por lo que el compuesto A tiene la energía de red más pequeña y el punto de fusión más bajo. El compuesto C tiene la energía de red más grande y el punto de fusión más elevado. **8.103** (a) El ion azida es N_3^-.
(b) Las estructuras de resonancia con cargas formales son.



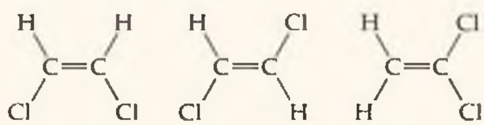
(c) La estructura de la izquierda disminuye al mínimo las cargas formales y es probable que sea la que más contribuye. (d) Las distancias N—N serán iguales y tienen aproximadamente la longitud de un enlace doble N—N, 1.24 Å.

Capítulo 9

9.1 Eliminar un átomo de un plano ecuatorial de la bipirámide trigonal de la figura 9.3 genera una forma de balancín. **9.3** (a) Piramidal cuadrada (b) Sí, hay un dominio electrónico de no enlace en A. Si sólo estuvieran los 5 dominios de enlace, la forma sería bipiramidal trigonal. (c) Sí. Si los átomos B son halógenos, A también es un halógeno. **9.5** (a) Una energía igual a cero corresponde a dos átomos de Cl separados que no interactúan. Esta distancia infinita Cl—Cl está más allá del extremo derecho del eje horizontal en el diagrama. (b) De acuerdo con el modelo del enlace de valencia, los orbitales de valencia de los átomos cercanos se traslapan, permitiendo a los dos electrones ocupar mutuamente el espacio entre los dos núcleos y ser estabilizados por dos núcleos en lugar de uno. (c) La distancia Cl—Cl en el mínimo de energía de la gráfica es la longitud de enlace Cl—Cl. (d) En separaciones interatómicas más cortas que la distancia de enlace, los dos núcleos comienzan a repelerse entre sí, aumentando la energía general del sistema. (e) La coordenada y del punto mínimo de la gráfica es una buena estimación de la energía de enlace o fuerza de enlace Cl—Cl. **9.7** Orbitales híbridos sp^3 **9.9** (a) i, formado por dos orbitales atómicos s; ii, OM tipo σ; iii, OM de antienlace (b) i, formado por dos orbitales atómicos *p* traslapándose extremo con extremo; ii, OM tipo σ; iii, OM de enlace (c) i, formado por dos orbitales atómicos *p* traslapándose lado con lado; ii, OM tipo π; iii, OM de antienlace **9.11** (a) Sí. La forma descrita define el ángulo de enlace y la longitud de enlace indica el tamaño. (b) No. El átomo A podría tener 2, 3 o 4 pares de electrones no enlazantes. **9.13** (a) Un *dominio electrónico* es una región de una molécula donde es más probable que se encuentren los electrones. (b) Como los globos de la figura 9.5, cada dominio electrónico ocupa un volumen finito de espacio, por lo que también adoptan un arreglo en donde las repulsiones se disminuyen al mínimo. **9.15** (a) 2 (b) 1 (c) ninguno (d) 3 **9.17** La geometría de dominio electrónico indicada por el RPECV describe el arreglo de todos los dominios electrónicos de enlace y de no enlace. La geometría molecular describe justo las posiciones atómicas. En el H_2O hay 4 dominios electrónicos alrededor del oxígeno, por lo que la geometría de dominio electrónico es tetraédrica. Como hay 2 dominios electrónicos de enlace y 2 de no enlace, la geometría molecular es angular. **9.19** (a) Tetraédrica, tetraédrica (b) bipiramidal trigonal, forma de T (c) octaédrica, piramidal cuadrada (d) octaédrica, cuadrada plana **9.21** (a) Tetraédrica, piramidal trigonal (b) trigonal plana, trigonal plana (c) bipiramidal trigonal, forma de T (d) tetraédrica, tetraédrica (e) bipiramidal trigonal, lineal (f) tetraédrica, angular **9.23** (a) i, trigonal plana; ii, tetraédrica; iii, bipiramidal trigonal (b) i, 0; ii, 1; iii, 2 (c) N y P (d) Cl (o Br o I). Esta geometría molecular en forma de T surge de una geometría de dominio electrónico bipiramidal trigonal con dos dominios de no enlace. Suponiendo que cada átomo de F tiene 3 dominios de no enlace y sólo forma enlaces sencillos con A, A debe tener 7 electrones de valencia y estar en el tercer periodo o debajo de éste en la tabla periódica para producir estos dominios electrónicos y estas geometrías moleculares. **9.25** (a) 1–109°, 2–109° (b) 3–109°, 4–109° (c) 5–180° (d) 6–120°, 7–109°, 8–109° **9.27** $PF_5 > SF_4 > ClF_3$. Conforme aumenta el número de dominios de no enlace en el plano ecuatorial, ellos empujan hacia atrás a los enlaces axiales A—F, disminuyendo los ángulos de enlace F(axial)—A—F (ecuatorial). **9.29** (a) Aunque ambos iones tiene 4 dominios electrónicos de enlace, los 6 dominios totales alrededor del Br requieren una geometría de dominio octaédrica y una geometría molecular cuadrada plana, mientras que los 4 dominios totales alrededor del B originan una geometría de dominio y molecular tetraédrica. (b) La forma del ion $(H_2O)^{4+}$ es lineal. **9.31** (a) Sí. El vector de momento dipolar neto apunta a lo largo del ángulo bisector Cl—S—Cl. (b) No, el $BeCl_2$ no tiene un momento dipolar. **9.33** (a) En el ejercicio 9.23, las moléculas (ii) e (iii) tendrán momentos dipolares diferentes de cero. La molécula (i) no tiene pares de electrones de no enlace en A, y los 3 dipolos de enlace 3 A—F están orientados de tal forma que se cancelan. Las moléculas (ii) e (iii) tienen pares de electrones de no enlace en A y sus dipolos de enlace no se cancelan. (b) En el ejercicio 9.24, las moléculas (i) e (ii) tienen un momento dipolar igual a cero. **9.35** (a) IF (d) PCl_3 y (f) IF_5 son polares. **9.37** (a) Estructuras de Lewis

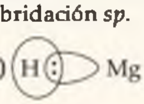


Geometrías moleculares

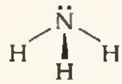
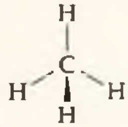
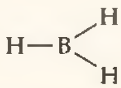
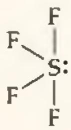
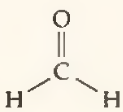
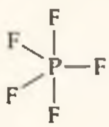
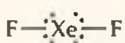


Polar — No polar — Polar

(b) El isómero de en medio tiene un momento dipolar neto igual a cero. (c) El C_2H_3Cl tiene un solo isómero y tiene un momento dipolar. **9.39** (a) El *traslape de orbitales* ocurre cuando los orbitales atómicos de valencia de dos átomos adyacentes comparten la misma región del espacio. (b) Un enlace químico es una concentración de densidad electrónica entre los núcleos de dos átomos. Esta concentración puede presentarse debido a que los orbitales de los dos átomos se traslapan. **9.41** (a) H—Mg—H, geometría molecular y de dominio electrónico lineal (b) La geometría lineal del dominio electrónico en el MgH_2 requiere una hibridación *sp*.

(c) 

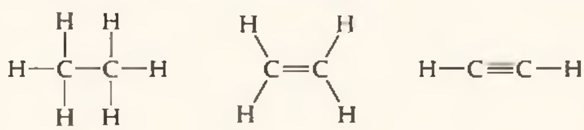
9.43

Molécula	Estructuras moleculares	Geometría de dominio electrónico	Hibridación del átomo central	¿Momento dipolar? Sí o No
CO_2	O═C═O	Lineal	sp	no
NH_3		Tetraédrica	sp^3	sí
CH_4		Tetraédrica	sp^3	no
BH_3		Trigonal plana	sp^2	no
SF_4		Bipiramidal trigonal	dsp^3	sí
SF_6		Octaédrica	d^2sp^3	no
H_2CO		Trigonal plana	sp^2	sí
PF_5		Bipiramidal trigonal	dsp^3	no
XeF_2		Octaédrica	d^2sp^3	no

9.45 (a) B, [He]$2s^22p^1$. Un electrón $2s$ es "promovido" hacia un orbital $2p$ vacío. Los orbitales $2s$ y $2p$ que contienen cada uno un electrón se hibridan para formar los tres orbitales híbridos equivalentes en un arreglo trigonal plano. (b) sp^2 (d) Un solo orbital $2p$ no está hibridado. Se encuentra perpendicular al plano trigonal de los orbitales híbridos sp^2. **9.47** (a) sp^2 (b) sp^3 (c) sp (d) sp^3d (e) sp^3d^2

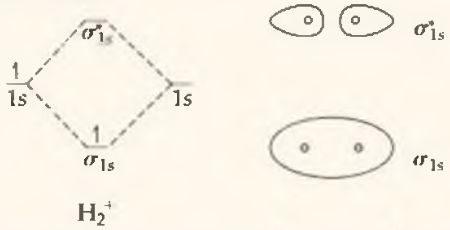
9.49 (a)
σ
(b)
π

(c) Un enlace σ por lo general es más fuerte que un enlace π debido a que hay un traslape de orbitales más extenso. (d) No. El traslape de dos orbitales s da como resultado una densidad electrónica a lo largo del eje internuclear, mientras que un enlace π no lo presenta. **9.51** (a)

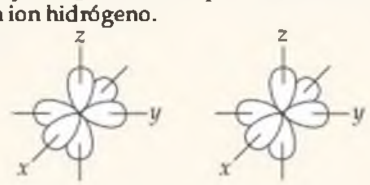


(b) sp^3, sp^2, sp (c) no plana, plana, plana (d) 7 σ, 0 π; 5 σ, 1 π; 3 σ, 2 π (e) Las análogas del Si tendrían la misma hibridación que los compuestos del C dados en el inciso (b). Que el Si esté en el periodo de abajo del C significa que tiene un radio atómico de enlace y orbitales atómicos más grandes que el C. La estrecha aproximación de los átomos de Si necesaria para la formación de un enlace π no es probable; es probable que el Si_2H_4 y Si_2H_2 no existan bajo condiciones estándar.

9.53 (a) 18 electrones de valencia (b) 16 electrones de valencia forman enlaces σ (c) 2 electrones de valencia forman enlaces π (d) ningún electrón de valencia es de no enlace (e) Los átomos de C izquierdo y central tienen una hibridación sp^2; el átomo de C de la derecha tiene una hibridación sp^3.
9.55 (a) ~109° del C de la izquierda, sp^3, ~120° del C de la derecha, sp^2 (b) El O doblemente enlazado puede considerarse como sp^2 y el otro como sp^3; el nitrógeno es sp^3 con ángulos de enlace de aproximadamente 109°. (c) nueve enlaces σ, un enlace π **9.57** (a) En un enlace π localizado, la densidad electrónica está concentrada entre los dos átomos que forman el enlace. En un enlace π deslocalizado, la densidad electrónica está dispersa en todos los átomos que contribuyen a la red con orbitales p. (b) La existencia de más de una forma de resonancia es un buen indicio de que una molécula tendrá enlaces π deslocalizados. (c) deslocalizado **9.59** (a) Los orbitales híbridos son mezclas de orbitales atómicos de un solo átomo y permanecen localizados en ese átomo. Los orbitales moleculares son combinaciones de orbitales atómicos de dos o más átomos y están deslocalizados en al menos dos átomos.
(b) Cada OM puede alojar un máximo de dos electrones.
(c) Los orbitales moleculares de antienlace pueden tener electrones en ellos.
9.61 (a)

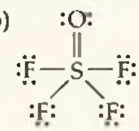


(b) Hay un electrón en H_2^+. (c) σ_{1s}^1 (d) BO = $\frac{1}{2}$ (e) Que se separe. Si el único electrón del H_2^+ es excitado hacia el orbital σ^*_{1s} su energía es mayor que la energía de un orbital atómico 1s de H y el H_2^+ se descompondrá en un átomo de hidrógeno y un ion hidrógeno.
9.63

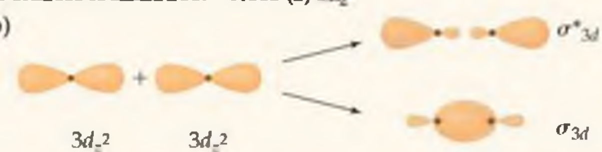


(a) 1 enlace 1 σ (b) 2 enlaces 2 π (c) 1 σ^* y 2 π^* **9.65** (a) Cuando comparamos dos átomos del mismo tipo unidos, el orden de enlace y la energía de enlace están directamente relacionados, mientras que el orden de enlace y la longitud de enlace están inversamente relacionados. Cuando comparamos núcleos diferentes enlazados, no hay relaciones simples. (b) No esperamos que el Be_2 exista; tiene un orden de enlace de cero y no es energéticamente más favorable que los átomos de Be individuales. El Be_2^+ tiene un orden de enlace de 0.5 y es ligeramente menos energético que los átomos individuales de Be. Es probable exista bajo condiciones experimentales especiales. **9.67** (a, b) Las sustancias sin electrones desapareados son repelidas de una forma más débil por un campo magnético. Esta propiedad se conoce como *diamagnetismo*.
(c) O_2^{2-}, Be_2^{2+} **9.69** (a) B_2^+, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^1$, lo aumenta (b) Li_2^+, $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\sigma_{2s}^1$, lo aumenta (c) N_2^+, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^1$, lo aumenta (d) Ne_2^{2+}, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*4}$, lo disminuye **9.71** CN, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^3$, orden de enlace = 2.5; CN^+, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^2$, orden de enlace = 2.0; CN^-, $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4$, orden de enlace = 3.0. (a) CN^- (b) CN, CN^+ **9.73** (a) 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z (b) π_{3p} (c) 2 (d) Si el diagrama de OM para el P_2 es similar al del N_2, el P_2 no tendrá electrones desapareados y será diamagnético. **9.76** El SiF_4 es tetraédrico, el SF_4 es de tipo balancín, el XeF_4 es cuadrado plano. Las formas son diferentes debido a que el número de dominios electrónicos de no enlace es distinto en cada molécula, aunque todos tienen cuatro dominios electrónicos de enlace. Los ángulos de enlace y por lo tanto la forma molecular son determinados por el número total de dominios electrónicos. **9.79** (a) 2 enlaces σ, 2 enlaces π (b) 2 enlaces σ, 2 enlaces π (c) 3 enlaces σ, 1 enlace π (d) 4 enlaces σ, 1 enlace π **9.81** El BF_3 es trigonal plano, los dipolos de enlace B — F se cancelan y la molécula es no polar. El PF_3 tiene una geometría de dominio electrónico tetraédrica con una posición ocupada por un par de electrones de no enlace. El par de electrones de no enlace asegura una distribución electrónica asimétrica y la molécula es polar.
9.85

(a) La molécula no es plana. (b) El aleno no tiene momento dipolar. (c) El enlace del aleno no se describiría como deslocalizado. Las nubes de electrones π de los dos C═C adyacentes son mutuamente perpendiculares, por lo que no hay traslape y no hay deslocalización de electrones π. **9.87** (a) Todos los átomos de O tienen hibridación sp^2. (b) Los dos enlaces σ se forman por el traslape de orbitales híbridos sp^2, el enlace π se forma por el traslape de orbitales atómicos p, un par no enlazado se encuentra en un orbital atómico p y los otros cinco pares no enlazados se encuentran en orbitales híbridos sp^2. (c) orbitales atómicos no hibridados p (d) cuatro, dos del enlace π y dos del par no enlazado del orbital atómico p **9.91** $\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_{2p}^4\sigma_{2p}^1\pi_{2p}^{*1}$ (a) Paramagnético (b) El orden de enlace del N_2 en el estado basal es 3; en el primer estado excitado tiene un orden de enlace de 2. Debido a la reducción del orden de enlace, el N_2 en el primer estado excitado tiene un enlace N — N más débil.
9.97 (a) $2\,SF_4(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,OSF_4(g)$
(b)

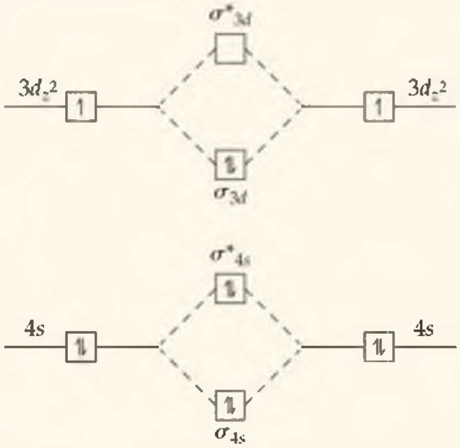


(c) $\Delta H = -551$ kJ, exotérmica (d) La geometría de dominio electrónico es bipiramidal trigonal. El átomo de O puede ser ecuatorial o axial. (e) Debido a que el F es más electronegativo que el O, la estructura que disminuye al mínimo los ángulos de 90° F — S — F aquella con el O axial, es la adecuada.
9.99 (a) hibridación sp^2 en los dos átomos centrales de C (b) La isomerización requiere una rotación de 180° alrededor del enlace doble C═C. Una rotación de 90° elimina todo traslape de los orbitales p que forman el enlace π y éste se rompe. (c) 4.42×10^{-19} J/molécula (d) λ = 450 nm (e) Sí, la luz con 450 nm se encuentra en la parte visible del espectro. Una isomerización cis-trans en la parte retinal de la molécula grande rodopsina es la primera etapa de una secuencia de transformaciones moleculares en el ojo que origina la visión. La secuencia de eventos permite que el ojo detecte fotones visibles, en otras palabras, que vea. **9.101** A partir de las entalpías de enlace, ΔH = 5364 kJ; de acuerdo con la ley de Hess, $\Delta H°$ = 5535 kJ. La diferencia entre los dos resultados, 171 kJ, se debe a la estabilización de resonancia del benceno. La cantidad de energía que en realidad se requiere para descomponer 1 mol de $C_6H_6(g)$ es mayor que la suma de las entalpías de enlaces localizados. **9.103** (a) $3d_{z^2}$
(b)



Las “donas” de los orbitales $3d_{z^2}$ se han omitido del diagrama para que sea más claro. (c) Se genera un nodo en σ^*_{3d} debido a que los OM de antienlace se forman cuando interactúan los lóbulos de orbitales atómicos con fases opuestas. La densidad electrónica es excluida de la región internuclear y se forma un nodo en el OM.

(d)

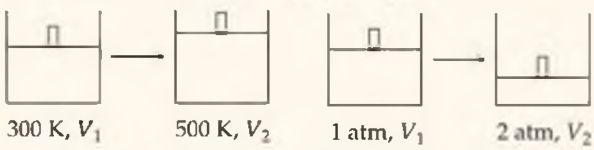


(e) El orden de enlace del Sc_2 es 1.0.

Capítulo 10

10.2

(a) $V_2 = \frac{5}{3}\ V_1$ (b) $V_2 = \frac{1}{2}\ V_1$



10.5 Con el tiempo los gases se mezclarán perfectamente. Cada bombilla contendrá 4 átomos azules y 3 átomos rojos. El gas “azul” tiene la presión parcial más elevada después de la mezcla, debido a que tiene el mayor número de partículas a la misma T y V que el gas “rojo”. **10.8** (a) La curva A es $O_2(g)$ y la curva B es He(g). (b) Para el mismo gas a diferentes temperaturas, la curva A representa la temperatura más baja y la curva B la más alta. **10.11** (a) Un gas es mucho menos denso que un líquido. (b) Un gas es mucho más compresible que un líquido. (c) Todas las mezclas de gases son homogéneas. Moléculas líquidas similares forman mezclas homogéneas, mientras que las moléculas muy distintas forman mezclas heterogéneas. **10.13** 1.8×10^3 kPa **10.15** (a) 10.3 m (b) 2.1 atm **10.17** (a) El tubo puede tener cualquier sección transversal. (b) En el equilibrio la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa sobre la columna de mercurio en el nivel del mercurio exterior no es igual a la fuerza de gravedad por unidad de área que actúa sobre la atmósfera. (c) La columna de mercurio es detenida por la presión atmosférica aplicada al mercurio exterior. **10.19** (a) 0.349 atm (b) 265 mm Hg (c) 3.53×10^4 Pa (d) 0.353 bar **10.21** (a) $P = 773.4$ torr (b) La presión en Chicago es mayor que la presión atmosférica estándar, y por lo tanto tiene sentido clasificar este sistema climático como un “sistema de alta presión”. **10.23** (i) 0.30 atm (ii) 1.073 atm (iii) 0.136 atm **10.25** (a) Si V disminuye en un factor de 4, P aumenta en un factor de 4. (b) Si T disminuye en un factor de 2, P disminuye en un factor de 2. (c) Si n disminuye en un factor de 2, P disminuye en un factor de 2. **10.27** (a) Si volúmenes iguales de gases a la misma temperatura y presión contienen números iguales de moléculas y las moléculas reaccionan en proporciones de pequeños números enteros, se deduce que los volúmenes de gases en reacción están en proporciones de pequeños números enteros. (b) Debido a que los dos gases están a la misma temperatura y presión, la relación de los números de átomos es la misma que la relación de volúmenes. Hay 1.5 veces más átomos de Xe que de Ne. **10.29** (a) $PV = nRT$; P en atmósferas, V en litros, n en moles, T en kelvin. (b) Un gas ideal presenta relaciones de presión, volumen y temperatura descritas por la ecuación $PV = nRT$. **10.31** El frasco A contiene el gas con $\mathcal{M} = 30$ g/mol y el B contiene el gas con $\mathcal{M} = 60$ g/mol.

10.33

P	V	n	T
2.00 atm	1.00 L	0.500 mol	48.7 K
0.300 atm	0.250 L	3.05×10^{-3} mol	27 °C
650 torr	11.2 L	0.333 mol	350 K
10.3 atm	585 mL	0.250 mol	295 K

10.35 8.2×10^2 kg He **10.37** 5.15×10^{22} moléculas **10.39** (a) 91 atm (b) 2.3×10^2 L **10.41** (a) 29.8 g Cl_2 (b) 9.42 L (c) 501 K (d) 1.90 atm **10.43** (a) $n = 2 \times 10^{-4}$ mol O_2 (b) La cucaracha necesita 8×10^{-3} mol de O_2 en 48 h, más del 100% del O_2 en la jarra. **10.45** Para las muestras de gas en las mismas condiciones, la masa molar determina la densidad. De los tres gases mencionados, el Cl_2 tiene la masa molar más grande. **10.47** (c) Debido a que los átomos de helio tienen menos masa que la molécula de aire promedio, el helio gas es menos denso que el aire. El globo por lo tanto pesa menos que el aire desplazado por su volumen. **10.49** (a) $d = 1.77$ g/L (b) $\mathcal{M} = 80.1$ g/mol **10.51** $\mathcal{M} = 89.4$ g/mol **10.53** 3.5×10^{-9} g Mg **10.55** 21.4 L CO_2 **10.57** 0.402 g Zn **10.59** (a) Cuando la llave de paso se abre, el volumen ocupado por el $N_2(g)$ aumenta de 2.0 L a 5.0 L. $P_{N_2} = 0.40$ atm (b) Cuando los gases se mezclan, el volumen del $O_2(g)$ aumenta de 3.0 L a 5.0 L. $P_{O_2} = 1.2$ atm (c) $P_t = 1.6$ atm **10.61** (a) $P_{He} = 1.67$ atm, $P_{Ne} = 0.978$ atm, $P_{Ar} = 0.384$ atm, (b) $P_t = 3.03$ atm **10.63** $P_{CO_2} = 0.305$ atm, $P_t = 1.232$ atm **10.65** $P_{N_2} = 0.98$ atm, $P_{O_2} = 0.39$ atm, $P_{CO_2} = 0.20$ atm **10.67** 2.5 moles % O_2 **10.69** $P_t = 3.04$ atm **10.71** (a) Aumenta la temperatura a volumen constante o disminuye el volumen, o aumenta la presión (b) disminuye la temperatura (c) aumenta el volumen, disminuye la presión (d) aumenta la temperatura **10.73** El hecho de que los gases se compriman con facilidad sustenta la suposición de que la mayor parte del volumen de una muestra de gas es espacio vacío. **10.75** (a) La energía cinética promedio de las moléculas aumenta. (b) La velocidad promedio de las moléculas aumenta. (c) La fuerza de un impacto promedio con las paredes del recipiente aumenta. (d) El número total de colisiones por segundo de las moléculas con las paredes aumenta. **10.77** (a) En orden de velocidad creciente y de masa molar decreciente: $HBr < NF_3 < SO_2 < CO < Ne$ (b) $u_{NF_3} = 324$ m/s **10.79** El orden de velocidad de efusión creciente es $^2H^{37}Cl < {}^1H^{37}Cl < {}^2H^{35}Cl < {}^1H^{35}Cl$. **10.81** As_4S_6 **10.83** (a) Se observa un comportamiento de un gas que no es ideal a presiones muy elevadas y bajas temperaturas. (b) Los volúmenes reales de moléculas de gas y las fuerzas intermoleculares de atracción entre moléculas ocasiona que los gases se comporten de forma no ideal. (c) De acuerdo con la ley del gas ideal, la relación PV/RT debe ser constante para una muestra dada de gas en todas las combinaciones de presión, volumen y temperatura. Si esta relación cambia con un aumento de presión, la muestra de gas no se está comportando de forma ideal. **10.85** El Ar ($a = 1.34$, $b = 0.0322$) se comportará más como un gas ideal que el CO_2 ($a = 3.59$, $b = 0.427$) a presiones elevadas. **10.87** (a) $P = 4.89$ atm (b) $P = 4.69$ atm (c) Cualitativamente, las atracciones moleculares son más importantes conforme la cantidad de espacio libre disminuye y el número de colisiones moleculares aumentan. El volumen molecular es una parte más grande del volumen total cuando el volumen del recipiente disminuye.

10.89 Un barómetro de mercurio con agua atrapada en su interior no leerá la presión correcta. El agua arriba del grupo de Hg establece una presión de vapor la cual ejerce una presión hacia abajo además de la gravedad y contrarresta parcialmente la presión atmosférica. **10.92** 742 globos pueden llenarse por completo y sobra un poco de He. **10.95** (a) 13.4 mol $C_3H_8(g)$ (b) 1.47×10^3 mol $C_3H_8(l)$ (c) La proporción de moles de líquido con respecto a moles de gas es 110. Muchas más moléculas y moles de líquido se pueden almacenar en un recipiente de volumen fijo, debido a que hay mucho menos espacio entre las moléculas en la fase líquida. **10.98** $P_t = 5.3 \times 10^2$ torr **10.101** 42.2 g O_2 **10.104** $X_{Ne} = 0.6482$ **10.107** (a) Cuando un gas se comprime a temperatura constante, el número de colisiones intermoleculares aumenta. La atracción intermolecular ocasiona que algunas de estas colisiones no sean elásticas, lo que incrementa la desviación del comportamiento ideal. (b) Cuando la temperatura de un gas aumenta a volumen constante, una fracción mayor de las moléculas tiene suficiente energía cinética para superar las atracciones intermoleculares, y el efecto de la atracción intermolecular se vuelve menos importante. **10.110** (a) 0.036% del volumen total es ocupado por átomos de Ar. (b) 3.6% del volumen total es ocupado por átomos de Ar. **10.112** (a) La fórmula molecular es C_3H_6. (b) El Ar y el C_3H_6 son no polares, tienen masas molares similares y experimentan fuerzas de dispersión de London. Esperamos que el efecto del volumen y las atracciones intermoleculares sea más importante para el C_3H_6 que es estructuralmente más complejo. El ciclopropano se desviará más del comportamiento ideal en las condiciones especificadas. **10.114** (a) 44.58% C, 6.596% H, 16.44% Cl, 32.38% N (b) $C_8H_{14}N_5Cl$ **10.117** $\Delta H = -1.1 \times 10^{14}$ kJ (suponiendo que el $H_2O(l)$ es un producto)
10.120 (a) 5.02×10^8 L $CH_3OH(l)$ (b)
$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$, $\Delta H° = -890.4$ kJ; el ΔH para la combustión del metano es -1.10×10^{13} kJ.
$CH_3OH(l) + 3/2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$, $\Delta H° = -726.6$ kJ; el ΔH para la combustión del metanol es -9.00×10^{12} kJ.

Capítulo 11

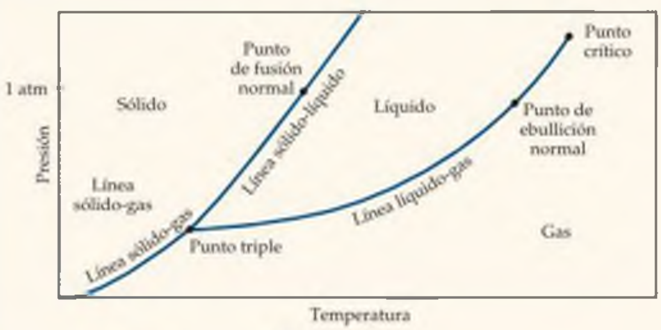
11.1 El diagrama describe mejor a un líquido. Las partículas están muy juntas, casi en contacto, pero no hay un arreglo u orden regular. Esto descarta a una muestra gaseosa, donde las partículas están muy alejadas, y a un sólido cristalino, el cual tiene una estructura de repetición regular en las tres direcciones. **11.4** (a) 385 mm Hg (b) 22 °C (c) 47 °C
11.7 (a) 3 átomos de Nb, 3 átomos de O (b) NbO (c) Éste es principalmente un sólido iónico, ya que el Nb es un metal y el O es un no metal. Puede haber cierto carácter covalente en los enlaces Nb···O. **11.9** (a) Sólido < líquido < gas (b) gas < líquido < sólido (c) La materia en el estado gaseoso se comprime con más facilidad, ya que las partículas están muy separadas y hay mucho espacio vacío.
11.11 (a) La densidad del aceite de oliva es menor que 1.00 g/cm^3. (b) A mayor temperatura, mayor movimiento y las colisiones ocasionan que el volumen del líquido aumente y la densidad disminuya. El aceite de oliva es menos denso a una temperatura elevada. **11.13** (a) Fuerzas de dispersión de London (b) fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión de London (c) fuerzas dipolo-dipolo y en ciertos casos enlaces por puente de hidrógeno **11.15** (a) Molécula covalente no polar; sólo fuerzas de dispersión de London (b) Molécula covalente polar con enlaces O—H; enlaces por puente de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión de London (c) molécula covalente polar; fuerzas dipolo-dipolo y de dispersión de London (pero no enlaces por puente de hidrógeno). **11.17** (a) La polarizabilidad es la facilidad con que la distribución de carga en una molécula puede ser distorsionada para producir un dipolo transitorio. (b) El Sb es más polarizable debido a que sus electrones de valencia se encuentran más alejados del núcleo y menos estrechamente unidos. (c) en orden de polarizabilidad creciente:
$CH_4 < SiH_4 < SiCl_4 < GeCl_4 < GeBr_4$
(d) Las magnitudes de las fuerzas de dispersión de London y por lo tanto los puntos de ebullición de las moléculas aumenta conforme aumenta la polarizabilidad. El orden de puntos de ebullición creciente es el orden de polarizabilidad creciente dada en (c). **11.19** (a) H_2S (b) CO_2 (c) GeH_4 **11.21** Tanto las moléculas cilíndricas del butano como las moléculas esféricas del 2-metil-propano experimentan fuerzas de dispersión. La superficie de contacto más grande entre las moléculas del butano facilita fuerzas más intensas y produce un punto de ebullición más elevado. **11.23** (a) Una molécula debe contener átomos de H, unidos ya sea a átomos de N, O o F para participar en un enlace por puente de hidrógeno con moléculas similares. (b) CH_3NH_2 y CH_3OH. **11.25** (a) Al reemplazar un hidrógeno hidroxilo por un grupo CH_3 se elimina el enlace por puente de hidrógeno en esa parte de la molécula. Esto reduce la intensidad de las fuerzas intermoleculares y da pie a un punto de ebullición más bajo. (b) $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ es una molécula más grande, más polarizable, con fuerzas de dispersión de London más intensas y por lo tanto con un punto de ebullición más elevado.
11.27

Propiedad física	H_2O	H_2S
Punto de ebullición normal, °C	100.00	−60.7
Punto de fusión normal, °C	0.00	−85.5

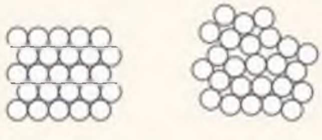
(a) De acuerdo con su tan elevado punto de fusión y su punto de ebullición normal, el H_2O tiene fuerzas intermoleculares más intensas. El H_2O tiene enlaces por puente de hidrógeno, mientras que el H_2S tiene fuerzas dipolo-dipolo. (b) El H_2S es tal vez un compuesto típico con menos espacio vacío en el sólido ordenado que en el líquido, por lo que el sólido es más denso que el líquido. En el caso del H_2O, incrementar al máximo el número de enlaces por puente de hidrógeno en cada molécula del sólido requiere más espacio vacío que en el líquido, y el sólido es menos denso. (c) El calor específico es la energía necesaria para elevar la temperatura de un gramo de sustancia en un grado Celsius. Los enlaces por puente de hidrógeno del agua es una interacción de atracción tan intensa que la energía necesaria para desestabilizarla y aumentar el movimiento molecular, es grande. **11.29** (a) Conforme aumenta la temperatura, aumenta el número de moléculas con energía cinética suficiente para superar las fuerzas de atracción intermoleculares, y la viscosidad y la tensión superficial disminuyen. (b) Las mismas fuerzas de atracción que ocasionan que las moléculas superficiales sean difíciles de separar (alta tensión superficial) ocasiona que las moléculas de otras partes de la muestra se resistan al movimiento entre una y otra (alta viscosidad). **11.31** (a) El $CHBr_3$ tiene una masa molar más grande, es más polarizable y tiene fuerzas de dispersión más intensas, por lo que la tensión superficial es mayor. (b) Conforme aumenta la temperatura, la viscosidad del aceite disminuye debido a que la energía cinética promedio de las moléculas aumenta. (c) Las fuerzas de adhesión entre el agua polar y la cera de automóvil no polar son débiles, de tal forma que la gran tensión superficial del agua da al líquido la forma con el área superficial más pequeña, una esfera. (d) Las fuerzas de adhesión entre el aceite no polar y la cera no polar son similares a las fuerzas de cohesión del aceite, por lo que las gotas de aceite se dispersan en el capó o cofre encerado. **11.33** (a) Fusión, endotérmica (b) evaporación, endotérmica (c) deposición, exotérmica (d) condensación, exotérmica **11.35** La fusión no necesita la separación de moléculas, por lo que el requerimiento energético es menor que para la evaporación, en donde las moléculas deben separarse. **11.37** 2.3×10^3 g de H_2O **11.39** (a) 24.0 kJ

(b) 5.57×10^3 kJ **11.41** (a) La presión crítica es la presión necesaria para ocasionar la licuefacción a la temperatura crítica. (b) Conforme aumenta la fuerza de atracción entre las moléculas, la temperatura crítica del compuesto aumenta. (c) Todos los gases de la tabla 11.5 pueden licuarse a la temperatura del nitrógeno líquido, dada la presión suficiente. **11.43** (a) Sin efecto (b) sin efecto (c) La presión de vapor disminuye con el aumento de las fuerzas de atracción intermoleculares, debido a que menos moléculas tienen la energía cinética suficiente para superar las fuerzas de atracción y escapar hacia la fase vapor. (d) La presión de vapor aumenta cuando aumenta la temperatura, ya que las energías cinéticas promedio de las moléculas aumenta. (e) La presión de vapor disminuye cuando aumenta la densidad, debido a que las fuerzas de atracción intermoleculares aumentan. **11.45** (a) $CBr_4 < CHBr_3 < CH_2Br_2 < CH_2Cl_2 < CH_3Cl < CH_4$. La tendencia es dominada por las fuerzas de dispersión, aun cuando cuatro de las moléculas sean polares. El orden de volatilidad creciente corresponde al orden de presión de vapor creciente, masa molar decreciente e intensidad decreciente de las fuerzas de dispersión. (b) El punto de ebullición aumenta conforme la intensidad de las fuerzas intermoleculares aumenta; éste es el orden de volatilidad decreciente y el orden inverso del inciso (a). $CH_4 < CH_3Cl < CH_2Cl_2 < CH_2Br_2 < CHBr_3 < CBr_4$ **11.47** (a) La temperatura del agua en las dos cacerolas es la misma. (b) La presión de vapor no depende del volumen ni del área superficial del líquido. A la misma temperatura, las presiones de vapor del agua en los dos recipientes son las mismas. **11.49** (a) Aproximadamente 48 °C (b) aproximadamente 340 torr (c) aproximadamente 16 °C (d) aproximadamente 1000 torr **11.51** (a) El punto crítico es la temperatura y presión más allá de las cuales las fases gaseosa y líquida no se distinguen. (b) La línea que separa las fases gaseosa y líquida termina en el punto crítico, ya que en condiciones más allá de la temperatura y presión críticas, no hay diferencia entre un gas y un líquido. En términos experimentales un gas no puede licuarse a temperaturas más elevadas que la temperatura crítica, sin importar la presión. **11.53** (a) El $H_2O(g)$ se condensará en $H_2O(s)$ aproximadamente a 4 torr; a una presión mayor, tal vez 5 atm o algo así, el $H_2O(s)$ se fundirá para formar $H_2O(l)$. (b) A 100 °C el agua está en fase vapor. Conforme se enfría, el vapor de agua se condensa en líquido aproximadamente a 82 °C, la temperatura donde la presión de vapor del agua líquida es 0.50 atm. Si se enfría más da como resultado el congelamiento aproximadamente a 0 °C. El punto de congelación del agua aumenta cuando disminuye la presión, por lo que a 0.50 atm la temperatura de congelación está ligeramente arriba de 0 °C.

11.55

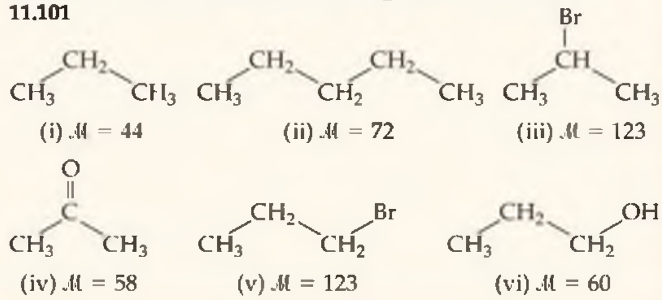


11.57



11.59 (a) $SrTiO_3$ (b) Cada átomo de Sr está coordinado con seis átomos de O, tres en esta celda unitaria y tres en celdas unitarias adyacentes. **11.61** (a) r = 1.355 Å (b) densidad = 22.67 g/cm^3 **11.63** Peso atómico = 55.8 g/mol **11.65** (a) a = 4.70 Å (b) 2.69 g/cm^3 **11.67** a = 6.13 Å **11.69** (a) Las fuerzas intermoleculares (en realidad interpartículas) entre los átomos de Ar son fuerzas de dispersión. (b) El Ar sólido no es un sólido de red covalente. Los átomos de un sólido de red covalente están unidos por enlaces covalentes fuertes, mientras que los átomos del Ar(s) se mantienen en su lugar mediante fuerzas de dispersión débiles. **11.71** (a) Enlaces por puente de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London (b) enlaces químicos covalentes (c) enlaces iónicos (d) enlaces metálicos **11.73** En sólidos moleculares, fuerzas intermoleculares relativamente débiles unen las moléculas de la red, de tal forma que se necesita muy poca energía para afectar estas fuerzas. En los sólidos de red covalente, los enlaces covalentes unen a los átomos en una red extendida. Fundir o deformar un sólido de red covalente significa romper los enlaces covalentes, lo que requiere una gran cantidad de energía. **11.75** Debido a su muy alto punto de fusión y a sus propiedades como disolución conductora, el sólido debe ser iónico. **11.77** (a) Xe, mayor peso atómico, fuerzas de dispersión más intensas (b) SiO2, red covalente contra fuerzas de dispersión débiles (c) KBr, fuerzas iónicas fuertes contra fuerzas de dispersión débiles (d) C_6Cl_6, ambos están influenciados por las fuerzas de dispersión, el C_6Cl_6 tiene la masa molar más grande **11.79** (a) Disminuye (b) aumenta (c) aumenta (d) aumenta (e) aumenta (f) aumenta (g) aumenta **11.83** Cuando un halógeno es sustituido por un H en la molécula de benceno, la masa molar, la polarizabilidad y la intensidad de las fuerzas de dispersión aumentan; el orden de masa molar creciente es el orden de puntos de ebullición crecientes para los tres primeros componentes. El C_6H_5OH experimenta enlaces por puente de hidrógeno, la fuerza más intensa entre moléculas neutras, por lo que tiene el punto de ebullición más elevado. **11.88** (a) La evaporación es un proceso endotérmico. El calor requerido para evaporar el sudor es absorbido de su cuerpo, ayudándolo a mantenerlo frío. (b) La bomba de vacío reduce la presión de la atmósfera sobre el agua hasta que la presión atmosférica es igual a la presión de vapor del agua y el agua hierve. La ebullición es un proceso endotérmico y la temperatura desciende si el sistema no es capaz de absorber lo suficientemente rápido el calor del entorno. Conforme disminuye la temperatura del agua, ésta se congela. **11.92** La gran diferencia en los puntos de fusión se debe a las muy distintas fuerzas que imponen orden atómico en el estado sólido. Se necesita mucha más energía cinética para afectar los enlaces metálicos deslocalizados del oro que para superar las relativamente débiles fuerzas de dispersión de London en el Xe. **11.95** La difracción, el fenómeno que nos permite medir las distancias interatómicas en los cristales, es más efectiva cuando la longitud de onda de la luz es similar o más pequeña que el tamaño del objeto haciendo la difracción. Los tamaños de los átomos están en el orden de 1-10 Å, y las longitudes de onda de los rayos x también están en este intervalo. La luz visible, 400-700 nm o 4000-7000 Å, es demasiado grande para ser difractada efectivamente por los átomos (electrones) de los cristales. **11.98** 16 átomos de Al, 8 átomos de Mg, 32 átomos de O

11.101

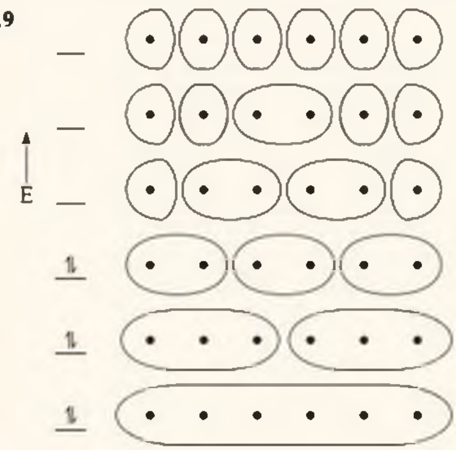


(a) Masa molar: los compuestos (i) e (ii) tienen estructuras similares parecidas a cilindros. La cadena más larga en (ii) origina una masa molar más grande, fuerzas de dispersión de London más intensas y un calor de vaporización más elevado. (b) Forma molecular: los compuestos (iii) y (v) tienen la misma fórmula química y la misma masa molar, pero diferentes formas moleculares. La forma más cilíndrica de (v) genera más contacto entre las moléculas, fuerzas de dispersión más intensas y un calor de vaporización más elevado. (c) Polaridad molecular: el compuesto (iv) tiene una masa molar menor que la de (ii) pero un calor de vaporización más elevado, lo cual se debe a la presencia de fuerzas dipolo-dipolo. (d) Interacciones por puente de hidrógeno: las moléculas (v) y (vi) tienen estructuras similares. Aun cuando (v) tiene una masa molar mayor y fuerzas de dispersión más intensas, los enlaces por puente de hidrógeno ocasionan que (vi) tenga el calor de vaporización más elevado. **11.105** P(vapor de benceno) = 98.6 torr.

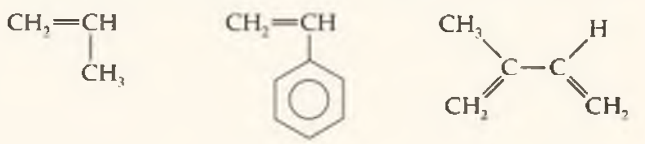
Capítulo 12

12.1 La estructura de banda del material A es la de un metal. **12.3** El polímero (a), con regiones ordenadas, es más denso que el polímero ramificado (b). Las regiones ordenadas del polímero (a) también indican que tiene fuerzas intermoleculares más intensas y un punto de ebullición más alto que el polímero (b). **12.5** (a) La molécula (i), con un extremo C$=$C, es el único monómero mostrado capaz de formar un polímero por adición. (b) La molécula (iii) contiene tanto un grupo carboxilo como uno amino; puede "condensarse" con monómeros similares para formar un polímero y NH_3. (c) La molécula (ii), con un grupo —CN una cadena de 5 C en forma de varilla y un anillo plano tipo benceno, tiene tanto fuerzas de dispersión como dipolo-dipolo que son capaces de estimular el orden de largo alcance necesario para formar un cristal líquido **12.7** (a) Semiconductor (b) aislante (c) semiconductor (d) metal

12.9

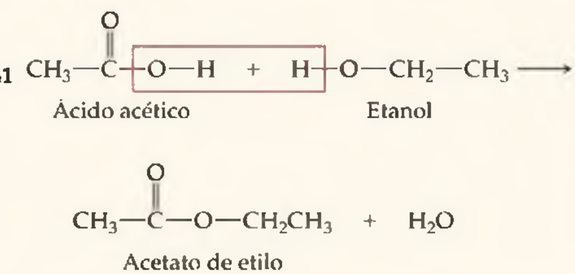


(a) Seis AOs requieren seis MOs (b) Cero nodos en el orbital de más baja energía (c) Cinco nodos en el orbital de más alta energía (d) Dos nodos en el HOMO (e) Tres nodos en el LUMO. **12.11** (a) Falso. Los semiconductores tienen un espacio de banda más pequeño; conducen algo de electricidad, mientras que los aislantes no lo hacen. (b) Verdadero. Los dopantes crean más electrones o más "huecos", y ambos aumentan la conductividad del semiconductor. (c) Verdadero. Los metales conducen la electricidad debido a que los electrones deslocalizados en la red proporcionan un mecanismo para que la carga se mueva. (d) Verdadero. Los óxidos metálicos son sustancias iónicas que en esencia tienen electrones localizados. Esta barrera a la movilidad de carga los vuelve aislantes. **12.13** (a) CdS (b) GaN (c) GaAs **12.15** Ge o Si (el Ge se acerca más al Ga en cuanto a radio atómico de enlace) **12.17** Como material semiconductor para circuitos integrados, el silicio tiene las ventajas de que es abundante, económico y no tóxico; puede ser altamente purificado; y se presenta en enormes cristales casi perfectos. **12.19** Por lo regular, el aislante dióxido de silicio, SiO_2, es el material de una compuerta MOSFET. El material de la siguiente generación es el nitruro de silicio, Si_3N_4, o una mezcla de SiO_2 y Si_3N_4. **12.21** (a) Un fotón de 1.1 eV corresponde a una longitud de onda de 1.1×10^{-6} m. (b) De acuerdo con la figura, el Si puede absorber una parte de la luz visible que proviene del sol. **12.23** λ = 560 nm **12.25** El espacio de banda es de aproximadamente 1.85 eV, lo que corresponde a una longitud de onda de 672 nm. **12.27** Los cerámicos no se reciclan con facilidad debido a sus puntos de fusión tan altos y a sus estructuras iónicas rígidas o de redes covalentes. **12.29** Se necesitan partículas muy pequeñas con forma y tamaño uniforme para producir un objeto cerámico muy resistente mediante sinterización. Durante el calentamiento para iniciar las reacciones de condensación, entre más uniforme es el tamaño de las partículas y más grande el área superficial del sólido, se forman más enlaces y el objeto cerámico es más fuerte. **12.31** Los cerámicos son MgO, cal, $ZrBr_2$, Al_2O_3 y TaC. El criterio es una combinación de fórmula química (con las características de enlace correspondientes) y los valores de Knoop. Los cerámicos son sólidos iónicos o de red covalente con valores de dureza bastante grandes. La dureza por sí sola no es un criterio suficiente para clasificarlos como cerámicos. Un metal, Cr, se encuentra a la mitad del rango de dureza de los materiales cerámicos. Las características de enlace así como la dureza deben considerarse para clasificar los materiales como cerámicos. **12.33** Un material superconductor no presenta resistencia al flujo de corriente eléctrica. Los materiales superconductores podrían transmitir electricidad con mucho más eficiencia que los conductores actuales. **12.35** La súbita caída de la resistividad del $MgBr_2$ cerca de los 39 K representa la temperatura de transición superconductora, T_c. **12.37** El fenómeno en el que los superconductores excluyen todos los campos magnéticos de sus volúmenes se conoce como efecto Meisner. Puede utilizarse para que los trenes se eleven en el aire, haciendo que las vías o las ruedas del tren sean de un material magnético, y las otras de un material superconductor, con el superconductor enfriado por debajo de su temperatura de transición. Es más práctico y, por lo tanto, más probable que las ruedas del tren se fabriquen con el material superconductor y se enfríen. **12.39** Los monómeros son moléculas pequeñas con baja masa molecular que se juntan para formar polímeros. Los tres monómeros que mencionamos en este capítulo son



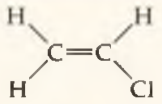
Propileno (propeno) | Estireno (fenileteno) | Isopreno (2-metil-1,3-butadieno)

12.41

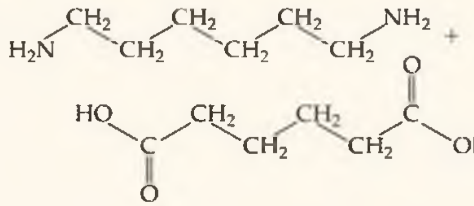


Si un ácido dicarboxílico y un dialcohol se combinan, existe el potencial para la propagación de la cadena polimérica en ambos extremos de ambos monómeros.

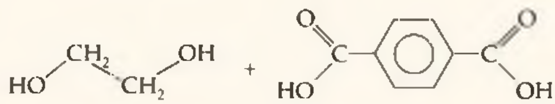
12.43 (a)



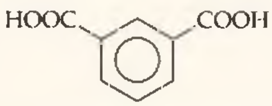
(b)



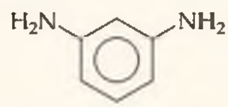
(c)



12.45

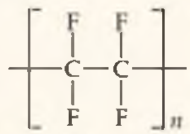


y

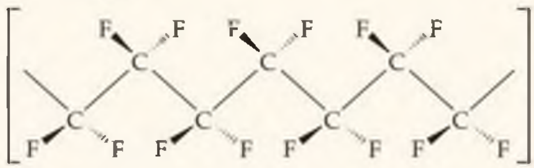


12.47 La flexibilidad de las cadenas moleculares ocasiona la flexibilidad del polímero completo. La flexibilidad se mejora mediante características moleculares que inhiben el orden, como la ramificación, y se disminuye mediante características que favorecen el orden, como el entrecruzamiento y la densidad de electrones π deslocalizados. El entrecruzamiento, es decir, la formación de enlaces químicos entre las cadenas poliméricas, reduce la flexibilidad de las cadenas moleculares, incrementa la dureza del material y disminuye la reactividad química del polímero. **12.49** La función del polímero determina si una masa molecular elevada y un grado alto de cristalinidad son propiedades adecuadas. Si el polímero va a utilizarse como una envoltura o fibra flexible, la rigidez que se debe a la masa molecular elevada no es una propiedad adecuada. **12.51** ¿El neopreno es biocompatible?, ¿ocasiona reacciones inflamatorias?, ¿cumple con los requerimientos físicos de un cable flexible?, ¿será resistente a la degradación y mantendrá su elasticidad?, ¿puede prepararse de forma suficientemente pura para que pueda clasificarse como de grado médico? **12.53** Los materiales actuales para injertos vasculares no pueden revestirse con células como las de la arteria original. El cuerpo detecta el injerto como un "extraño" y las plaquetas se adhieren a las superficies internas, ocasionando coágulos. Las superficies internas de los implantes vasculares futuros necesitan incluir un recubrimiento de células que no atraigan plaquetas. **12.55** Para que las células cutáneas en un medio de cultivo se desarrollen y formen piel sintética debe estar presente una matriz mecánica que mantenga a las células en contacto unas con otras. La matriz debe ser fuerte, biocompatible y biodegradable. Probablemente tenga grupos funcionales polares que formen enlaces por puente de hidrógeno con biomoléculas de las células del tejido. **12.57** Tanto un líquido ordinario como la fase líquido-cristalina nemática son fluidos; se convierten directamente en la fase sólida al enfriarse. La fase nemática es nebulosa y más viscosa que un líquido ordinario. Cuando se calienta, la fase nemática se convierte en un líquido ordinario. **12.59** En el estado sólido, la orientación relativa de las moléculas está fija y se repite en las tres dimensiones. Cuando una sustancia cambia a la fase líquido-cristalina nemática, las moléculas permanecen alineadas en una dimensión; el movimiento de traslación está permitido, pero el movimiento de rotación está restringido. La transformación a la fase líquido isotrópica destruye el orden unidimensional, lo que da como resultado un movimiento de traslación y rotación libre. **12.61** La presencia de grupos polares o pares de electrones no enlazados origina interacciones relativamente fuertes dipolo-dipolo entre las moléculas. Éstas son una parte importante de las fuerzas de orientación necesarias para la formación de un cristal líquido. **12.63** En la fase nemática existe un orden unidimensional, mientras que en una fase esméctica existe un orden bidimensional. En una fase esméctica las direcciones largas de las moléculas y sus extremos están alineados. **12.65** Una fase nemática está compuesta por láminas de moléculas alineadas a todo lo largo, sin orden adicional dentro de la lámina o entre las láminas. Una fase colestérica también contiene este tipo de láminas, pero con cierto orden entre ellas. **12.67** Si un sólido tiene dimensiones nanoescalares de 1-10 nm, puede que no haya átomos suficientes contribuyendo con orbitales atómicos para producir bandas de energía continua de orbitales moleculares. **12.69** (a) Falso. Conforme disminuye el tamaño de una partícula, el espacio de banda aumenta. (b) Falso. Conforme disminuye el tamaño de una partícula, la longitud de onda disminuye. **12.71** 2.47×10^5 átomos de Au **12.73** Los semiconductores tienen una diferencia en energía, el espacio de banda, entre una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. Cuando un semiconductor se calienta, más electrones tienen la energía suficiente para saltar el espacio de banda y la conductividad aumenta. Los metales tienen una banda de energía continua parcialmente llena. Al calentar un metal se incrementa la energía cinética promedio, incluyendo la energía de vibración, de los átomos metálicos. Una energía de vibración elevada de los átomos da como resultado imperfecciones en la red y discontinuidades en la banda de energía. Esto crea barreras para la deslocalización de electrones y reduce la conductividad del metal.

12.75



o



El teflón™ se forma mediante la polimerización por adición **12.79** A la temperatura en la que una sustancia cambia de la fase sólida a la líquido-cristalina, se ha suministrado la energía cinética suficiente para superar casi todo el orden de largo alcance del sólido. Se necesita un aumento muy pequeño en la temperatura para superar las fuerzas de alineación restantes y producir un líquido isotrópico.
12.83 $TiCl_4(g) + 2\,SiH_4(g) \longrightarrow TiSi_2(s) + 4\,HCl(g) + 2\,H_2(g)$. Como material cerámico, el $TiSi_2$, tendrá una estructura de red tridimensional parecida a la del Si. En la superficie de la película delgada habrá átomos de Ti y Si con valencias incompletas que se enlazarán químicamente con los átomos de Si en la superficie del sustrato. Este tipo de enlace no sería posible con una película delgada de Cu.
12.84 (a) $\Delta H = -82$ kJ/mol (b) $\Delta H = -14$ kJ/mol (de cualquier reactivo) (c) $\Delta H = 0$ kJ **12.87** (a) $x = 0.22$ (b) Tanto el Hg como el Cu tienen más de un estado de oxidación estable. Si iones distintos de la red sólida tienen cargas diferentes, la carga promedio es un valor que no es entero. El Ca y el Ba son estables sólo en el estado de oxidación +2 y es improbable que tengan una carga promedio no entera. (c) El Ba^{2+} es el más grande; el Cu^{2+} es el más pequeño.

Capítulo 13

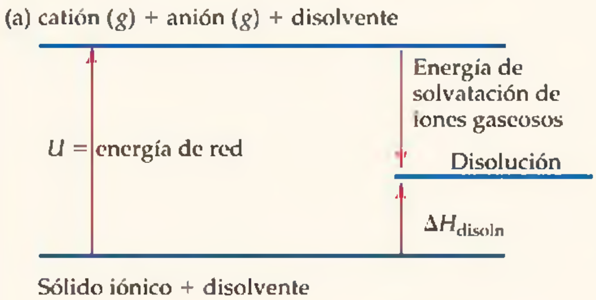
13.1 La interacción ion-disolvente debe ser mayor en el caso del Li^+. El radio iónico más pequeño del Li^+ significa que las interacciones ion-dipolo con las moléculas de

agua son más fuertes. **13.5** El diagrama (b) es la mejor representación de una disolución saturada. Hay algo de sólido no disuelto con partículas que están más juntas y ordenadas, en contacto con una disolución que contiene partículas de soluto, separadas y en movimiento. Se ha disuelto todo el soluto posible y queda algo del sólido no disuelto en contacto con la disolución saturada. **13.9** (a) Sí, la *molaridad* cambia con un cambio de temperatura. La molaridad se define como moles de soluto por unidad de volumen de disolución. Un cambio de temperatura cambia el volumen y la molaridad de la disolución. No, la *molalidad* no cambia con el cambio de temperatura. La molalidad se define como moles de soluto por kilográmo de disolvente. La temperatura no afecta a la masa ni a los moles. **13.13** Si la magnitud de ΔH_3 es pequeña con respecto a la magnitud de ΔH_1, el ΔH_{disoln} será grande y endotérmico (energéticamente desfavorable) y no se disolverá mucho soluto. **13.15** (a) Dispersión (b) enlaces por puente de hidrógeno (c) ion-dipolo (d) dipolo-dipolo **13.17** (a) ΔH_1 (b) ΔH_3 **13.19** (a) Debido a que el soluto y el disolvente experimentan fuerzas de dispersión de London muy similares, la energía necesaria para separarlos en forma individual y la energía liberada cuando se mezclan son casi iguales. $\Delta H_1 + \Delta H_2 \approx -\Delta H_3$. Por lo tanto, el ΔH_{disoln} es prácticamente cero. (b) Debido a que ninguna fuerza intermolecular intensa evita que las moléculas se mezclen, lo hacen de manera espontánea gracias al aumento en la aleatoriedad. **13.21** (a) Sobresaturada (b) Agregar un cristal semilla. Un cristal semilla proporciona un núcleo de moléculas prealineadas, de tal forma que es más sencillo ordenar las partículas disueltas (cristalización). **13.23** (a) Insaturada (b) saturada (c) saturada (d) insaturada **13.25** Los líquidos agua y glicerol forman mezclas homogéneas (disoluciones) sin importar las cantidades relativas de los dos componentes. Los grupos —OH del glicerol facilitan los enlaces por puente de hidrógeno fuertes de forma similar a como sucede con el agua; sustancias similares disuelven sustancias similares. **13.27** (a) Las interacciones de dispersión entre cadenas no polares de $CH_3(CH_2)_{16}$— dominan las propiedades del ácido esteárico, lo que ocasiona que éste sea más soluble en el CCl_4 no polar. (b) El dioxano puede actuar como un aceptor de enlaces por puentes de hidrógeno, por lo que será más soluble en agua que el ciclohexano. **13.29** (a) El CCl_4 es más soluble debido a que las fuerzas de dispersión entre moléculas no polares de CCl_4 son parecidas a las fuerzas de dispersión del hexano. (b) El C_6H_6 es un hidrocarburo no polar y será más soluble en el hexano no polar que tiene similitudes con él. (c) La larga cadena del hidrocarburo en forma de varilla de ácido octanoico forma interacciones de dispersión fuertes y ocasiona que sea más soluble en hexano. **13.31** (a) Se necesita un recipiente sellado para mantener una presión parcial de $CO_2(g)$ mayor que 1 atm superior a la de la bebida. (b) Debido a que la solubilidad de los gases aumenta cuando disminuye la temperatura, algo de $CO_2(g)$ quedará disuelto en la bebida si se mantiene fría. **13.33** $S_{He} = 5.6 \times 10^{-4}\ M$, $S_{N_2} = 9.0 \times 10^{-4}\ M$ **13.35** (a) 2.15% Na_2SO_4 en masa (b) 3.15 ppm Ag **13.37** (a) $X_{CH_3OH} = 0.0427$ (b) 7.35% CH_3OH en masa (c) 2.48 m CH_3OH **13.39** (a) $1.46 \times 10^{-2}\ M$ $Mg(NO_3)_2$ (b) 1.12 M $LiClO_4 \cdot 3\,H_2O$ (c) 0.350 M HNO_3 **13.41** (a) 4.70 m C_6H_6 (b) 0.235 m NaCl **13.43** (a) 43.01% H_2SO_4 en masa (b) $X_{H_2SO_4} = 0.122$ (c) 7.69 m H_2SO_4 (d) 5.827 M H_2SO_4 **13.45** (a) $X_{CH_3OH} = 0.227$ (b) 7.16 m CH_3OH (c) 4.58 M CH_3OH **13.47** (a) 0.150 mol $SrBr_2$ (b) 1.56×10^{-2} mol KCl (c) 4.44×10^{-2} mol $C_6H_{12}O_6$ **13.49** (a) Pesar 1.3 g de KBr, disolverlos en agua, diluir agitando hasta 0.75 L. (b) Pesar 2.62 g de KBr, disolverlos en 122.38 g de H_2O para preparar exactamente 125 g de disolución 0.180 m. (c) Pesar 244 g de KBr y disolverlos en suficiente H_2O para formar 1.85 L de disolución. (d) Pesar 10.1 g de KBr, disolverlo en una pequeña cantidad de agua y diluir hasta formar 0.568 L. **13.51** 71% HNO_3 en masa **13.53** (a) 3.82 m Zn (b) 26.8 M Zn

13.55 $1.8 \times 10^{-3}\ M$ CO_2 **13.57** Disminución del punto de congelación, $\Delta T_f = K_f(m)$; elevación del punto de ebullición, $\Delta T_b = K_b(m)$; presión osmótica, $\pi = MRT$; disminución de la presión de vapor, $P_A = X_A P_A^\circ$ **13.59** (a) La sacarosa tiene una masa molar mayor que la glucosa, por lo que la disolución de sacarosa contendrá menos partículas y tendrá una presión de vapor mayor. **13.61** (a) $P_{H_2O} = 186.4$ torr (b) 78.9 g de $C_3H_8O_2$ **13.61** (a) $X_{Et} = 0.2812$ (b) $P_{disoln} = 238$ torr (c) X_{Et} en el vapor $= 0.472$ **13.65** (a) Debido a que el NaCl es un electrolito fuerte, un mol de NaCl produce el doble de partículas disueltas que un mol del soluto molecular $C_6H_{12}O_6$. La elevación del punto de ebullición está directamente relacionada con los moles totales de partículas disueltas, por lo que NaCl 0.10 m tiene el punto de ebullición más elevado. (b) 0.10 m NaCl: $\Delta T_b = 0.101$ °C, $T_b = 100.1$ °C; 0.10 m $C_6H_{12}O_6$: $\Delta T_b = 0.051$ °C, $T_b = 100.1$ °C (c) Las interacciones entre los iones en disolución dan como resultado un comportamiento no ideal. **13.67** 0.050 m Li Br < 0.120 m glucosa < 0.050 m $Zn(NO_3)_2$ **13.69** (a) $T_f = -115.0$ °C, $T_b = 78.7$ °C (b) $T_f = -67.3$ °C, $T_b = 64.2$ °C (c) $T_f = -0.604$ °C, $T_b = 100.2$ °C **13.71** 167 g $C_2H_6O_2$ **13.73** $\pi = 0.0168$ atm $= 12.7$ torr **13.75** La masa molar experimental de la adrenalina es 1.8×10^2 g. La estructura muestra una fórmula molecular de $C_9H_{13}NO_3$ con una masa molar de 183 g. Los dos valores coinciden en dos cifras significativas, la precisión del experimento. **13.77** Masa molar de la lisozima $= 1.39 \times 10^4$ g **13.79** (a) $i = 2.76$ (b) Entre más concentrada está la disolución, mayor el apareamiento de iones y menor el valor medido de i. **13.81** (a) En el estado gaseoso, las partículas están muy separadas y las fuerzas de atracción intermolecular son pequeñas. Cuando dos gases se combinan, todos los términos de la ecuación 13.1 son prácticamente cero y la mezcla siempre es homogénea. (b) Para determinar si la dispersión de Faraday es una disolución verdadera o un coloide, incida un haz de luz sobre ella. Si la luz se dispersa, se trata de un coloide. **13.83** (a) Hidrofóbico (b) hidrofílico (c) hidrofóbico (d) hidrofóbico (pero estabilizado por cargas adsorbidas). **13.85** Cuando se agregan electrolitos a una suspensión de proteínas, los iones disueltos forman pares iónicos con las cargas superficiales de la proteína y las neutraliza de forma efectiva. La capacidad de las proteínas para crear interacciones ion-dipolo con el agua es reducida y el coloide se separa en una capa de proteína y una capa de agua. **13.87** La periferia de la molécula del BHT está formada prácticamente por grupos de tipo hidrocarburo, como el $-CH_3$. En cambio, el único grupo —OH está dentro y quizá tiene poco que ver con el mejoramiento de la solubilidad en agua. Por lo tanto, es más probable que el BHT sea soluble en el hidrocarburo no polar hexano, C_6H_{14}, que en el agua la cual es polar. **13.90** (a) $k_{Rn} = 7.27 \times 10^{-3}$ mol/L-atm (b) $P_{Rn} = 1.1 \times 10^{-4}$ atm; $S_{Rn} = 8.1 \times 10^{-7}\ M$ **13.93** (a) 2.69 m LiBr (b) $X_{LiBr} = 0.0994$ (c) 81.1% LiBr en masa **13.96** $X_{H_2O} = 0.808$; 0.273 mol iones; 0.136 mol NaCl **13.99** (a) −0.6 °C (b) −0.4 °C **13.102** (a) $X_{KSCN} = 0.110$; 6.86 m KSCN; 5.02 M KSCN (b) En esta disolución hay 4.12 moles de KSCN, 8.24 moles de iones y 33.3 moles de H_2O, o cerca de 4 moléculas de agua por cada ion. Esto representa muy pocas moléculas de agua para hidratar por completo a los aniones y cationes de la disolución. Para una disolución tan de concentrada, esperamos un apareamiento importante de iones, ya que los iones no están rodeados y separados en su totalidad por moléculas de H_2O. El número efectivo de partículas será menor que lo indicado por m y M, por lo que las propiedades coligativas observadas serán muy diferentes de lo predicho por las fórmulas de disoluciones ideales. **13.104** (a) CF_4, $1.7 \times 10^{-4}\ m$; $CClF_3$, $9 \times 10^{-4}\ m$; CCl_2F_2, $2.3 \times 10^{-2}\ m$; $CHClF_2$, $3.5 \times 10^{-2}\ m$ (b) La molalidad y la molaridad son numéricamente similares cuando los kilogramos de disolvente y los litros de la disolución son casi iguales. Esto es cierto cuando las disoluciones están diluidas y cuando la densidad del disol-

vente es casi 1 g/mL, como en este ejercicio. (c) El agua es un disolvente polar; la solubilidad de los solutos aumenta conforme aumenta su polaridad. El CF_4 no polar tiene la solubilidad más baja y el fluorocarbono más polar, $CHClF_2$, tiene la mayor solubilidad en H_2O (d) La constante de la ley de Henry para el $CHClF_2$ es 3.5×10^{-2} mol/L-atm. Este valor es mayor que la constante de la ley de Henry para el $N_2(g)$ debido a que el $N_2(g)$ es no polar y tiene una masa molecular más baja que el $CHClF_2$.

13.108



(b) La energía de red (U) está relacionada de manera inversa con la distancia entre los iones, por lo que las sales con grandes cationes como el $(CH_3)_4N^+$ tienen energías de red menores que las sales con cationes sencillos como el Na^+. Además, los grupos $—CH_3$ del catión grande son capaces de interacciones de dispersión con los grupos no polares de las moléculas del disolvente, lo que da como resultado una energía de solvatación más negativa de los iones gaseosos. En general, en el caso de las sales con cationes grandes, la energía de red es más pequeña (menos positiva), la energía de solvatación de los iones gaseosos es más negativa, y el ΔH_{disoln} es menos endotérmico. Estas sales son más solubles en disolventes polares no acuosos. **13.111** El proceso es espontáneo sin cambio importante alguno de entalpía, por lo que sospechamos que hay un aumento en la entropía. En general, las disoluciones diluidas del mismo soluto tienen una entropía mayor que las concentradas, debido a que las partículas de soluto tienen más libertad para moverse en la disolución. En el caso limitante en que la disolución más diluida es disolvente puro, sin duda hay un aumento en la entropía conforme la disolución concentrada se diluye. En la figura 13.23 puede haber una disminución en la entropía conforme la disolución diluida pierde disolvente, pero esto es más que una compensación por el aumento de entropía que acompaña a la dilución. Hay un aumento neto de entropía.

Capítulo 14

14.1 (a) Un producto (b) La velocidad promedio de reacción es mayor entre los puntos 1 y 2 debido a que aparecen primero en la reacción cuando las concentraciones de los reactivos son mayores. **14.4** El recipiente (1) tiene la velocidad inicial más rápida, sólo ligeramente más rápida que el recipiente (2). **14.6** (a) La vida media es de 15 min. (b) Después de cuatro periodos de vida media, queda 1/16 de reactivo. **14.10** Hay un intermediario, B, y dos estados de transición, A $\longrightarrow$ B y B $\longrightarrow$ C. La etapa B $\longrightarrow$ C es más rápida y la reacción general es exotérmica. **14.13** (a) La *velocidad de reacción* es el cambio en la cantidad de productos o reactivos en un periodo dado. (b) Las velocidades dependen de la concentración de los reactivos, área superficial de los reactivos, temperatura y presencia de catalizadores. (c) La estequiometría de la reacción (relación de moles de reactivos y productos) debe ser conocida para relacionar la velocidad de desaparición de los reactivos con la velocidad de aparición de los productos.

14.15

Tiempo (min)	Mol A	(a) Mol B	[A] (mol/L)	Δ[A] (mol/L)	(b) Velocidad (M/s)
0	0.065	0.000	0.65		
10	0.051	0.014	0.51	−0.14	2.3×10^{-4}
20	0.042	0.023	0.42	−0.09	1.5×10^{-4}
30	0.036	0.029	0.36	−0.06	1.0×10^{-4}
40	0.031	0.034	0.31	−0.05	0.8×10^{-4}

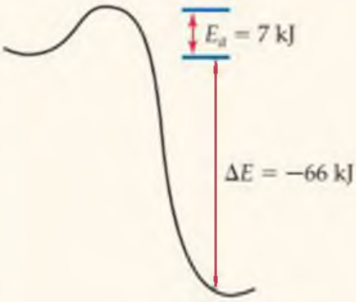
(c) $\Delta[B]_{prom}/\Delta t = 1.3 \times 10^{-4}\ M/s$

14.17 (a)

Tiempo (s)	Intervalo de tiempo (s)	Concentración (M)	ΔM	Velocidad (M/s)
0		0.0165		
2,000	2,000	0.0110	−0.0055	28×10^{-7}
5,000	3,000	0.00591	−0.0051	17×10^{-7}
8,000	3,000	0.00314	−0.00277	9.23×10^{-7}
12,000	4,000	0.00137	−0.00177	4.43×10^{-7}
15,000	3,000	0.00074	−0.00063	2.1×10^{-7}

(b) A partir de las pendientes de las tangentes en la gráfica, las velocidades son $12 \times 10^{-7}\ M/s$ a 5000 s, $5.8 \times 10^{-7}\ M/s$ a 8000 s. **14.19** (a) $-\Delta[H_2O_2]/\Delta t = \Delta[H_2]/\Delta t = \Delta[O_2]/\Delta t$ (b) $-\frac{1}{2}\Delta[N_2O]/\Delta t = \frac{1}{2}\Delta[N_2]/\Delta t = \Delta[O_2]/\Delta t$ (c) $-\Delta[N_2]/\Delta t = -\frac{1}{3}\Delta[H_2]/\Delta t = \frac{1}{2}\Delta[NH_3]\Delta t$ **14.21** (a) $-\Delta[O_2]/\Delta t = 0.43$ mol/s; $\Delta[H_2O]/\Delta t = 0.85$ mol/s (b) La P_{total} disminuye en 12 torr/min **14.23** (a) Si [A] se duplica, no hay cambio en la velocidad o en la constante de velocidad. La velocidad general permanece sin cambio debido a que [A] no aparece en la ley de velocidad; la constante de velocidad sólo cambia con un cambio en la temperatura. (b) La reacción es de orden cero con respecto a A, de segundo orden con respecto a B y de segundo orden general. (c) Las unidades de $k = M^{-1}\,s^{-1}$ **14.25** (a) Velocidad $= k[N_2O_5]$ (b) Velocidad $= 1.16 \times 10^{-4}\ M/s$ (c) Cuando la concentración de N_2O_5 se duplica, la velocidad de la reacción se duplica. **14.27** (a, b) $k = 1.7 \times 10^2\ M^{-1}\,s^{-1}$ (c) Si $[OH^-]$ se triplica, la velocidad se triplica. **14.29** (a) Velocidad $= k[OCl^-][I^-]$ (b) $k = 60\ M^{-1}\,s^{-1}$ (c) Velocidad $= 6.0 \times 10^{-5}\ M/s$ **14.31** (a) Velocidad $= k[BF_3][NH_3]$ (b) La reacción es de segundo orden general. (c) $k_{prom} = 3.41\ M^{-1}\,s^{-1}$ (d) 0.170 M/s **14.33** (a) Velocidad $= k[NO]^2[Br_2]$ (b) $k_{prom} = 1.2 \times 10^4\ M^{-2}\,s^{-1}$ (c) $\frac{1}{2}\Delta[NOBr]/\Delta t = -\Delta[Br_2]/\Delta t$ (d) $-\Delta[Br_2]/\Delta t = 8.4\ M/s$ **14.35** (a) $[A]_0$ es la concentración molar del reactivo A al tiempo 0. $[A]_t$ es la concentración molar del reactivo A al tiempo t. $t_{1/2}$ es el tiempo requerido para reducir $[A]_0$ en un factor de 2. k es la constante de velocidad de una reacción específica. (b) Una gráfica de ln[A] contra tiempo arroja una línea recta en el caso de una reacción de primer orden. **14.37** (a) $k = 3.0 \times 10^{-6}\ s^{-1}$ (b) $t_{1/2} = 3.2 \times 10^4$ s **14.39** (a) $P = 20$ torr (b) $t = 51$ s **14.41** Al graficar ln $P_{SO_2Cl_2}$ contra tiempo, $k = -$pendiente $= 2.19 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ **14.43** (a) La gráfica de 1/[A] contra tiempo es lineal, por lo que la reacción es de segundo orden con respecto a [A]. (b) $k = 0.040\ M^{-1}\,min^{-1}$ (c) $t_{1/2} = 38$ min **14.45** (a) La gráfica de $1/[NO_2]$ contra tiempo es lineal, por lo que la reacción es de segundo orden con respecto al NO_2. (b) $k =$ pendiente $= 10\ M^{-1}\,s^{-1}$ **14.47** (a) La energía de la colisión y la orientación de las moléculas cuando colisionan determinan si una reacción ocurrirá. (b) A una temperatura más elevada, hay más colisiones totales y cada colisión es más vigorosa.

14.49 $f = 4.94 \times 10^{-2}$. A 400 K aproximadamente 1 de cada 20 moléculas tiene esta energía cinética.
14.51 (a)



(b) E_a (inversa) = 73 kJ **14.53** La reacción (b) es la más rápida y la reacción (c) es la más lenta. **14.55** (a) $k = 1.1\ s^{-1}$ (b) $k = 13\ s^{-1}$ **14.57** Una gráfica de ln k contra $1/T$ tiene un pendiente de -5.71×10^3; $E_a = -R$(pendiente) = 47.5 kJ/mol. **14.59** La reacción ocurrirá 88 veces más rápido a 50 °C, suponiendo concentraciones iniciales iguales. **14.61** (a) Una *reacción elemental* es un proceso que ocurre en un solo evento; el orden está dado por los coeficientes de la ecuación balanceada que corresponde a la reacción. (b) Una reacción elemental *unimolecular* involucra sólo una molécula reactiva; una reacción elemental *bimolecular* involucra dos moléculas reactivas. (c) Un *mecanismo de reacción* es una serie de reacciones elementales que describe cómo ocurre una reacción general y explica la ley de velocidad que se determina experimentalmente. **14.63** (a) Unimolecular, velocidad = $k[Cl_2]$ (b) bimolecular, velocidad = $k[OCl^-][H_2O]$ (c) bimolecular, velocidad = $k[NO][Cl_2]$ **14.65** (a) Dos intermediarios, B y C. (b) tres estados de transición (c) C $\longrightarrow$ D es más rápida. (d) endotérmica **14.67** (a) $H_2(g) + 2\ ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2\ HCl(g)$ (b) El HI es el intermediario. (c) primera etapa: velocidad = $k_1[H_2][ICl]$, segunda etapa: velocidad = $k_2[HI][ICl]$ (d) Si la primera etapa es lenta, la ley de velocidad observada es velocidad = $k[H_2][ICl]$ **14.69** (a) Velocidad = $k[NO][Cl_2]$ (b) La segunda etapa debe ser lenta con respecto a la primera. **14.71** (a) Un catalizador aumenta la velocidad de reacción disminuyendo la energía de activación, E_a, o aumentando el factor de frecuencia, A. (b) Un catalizador homogéneo está en la misma fase que los reactivos, mientras que uno heterogéneo se encuentra en una fase diferente. **14.73** (a) Multiplicar por 2 los coeficientes de la primera reacción y sumarlas. (b) El $NO_2(g)$ es un catalizador debido a que se consume y después se reproduce en la secuencia de la reacción. (c) Éste es un catalizador homogéneo. **14.75** (a) El uso de soportes químicos estables hace posible la obtención de grandes áreas superficiales por unidad de masa del catalizador de metal precioso, debido a que el metal puede ser depositado en una capa muy delgada, incluso molecular, sobre la superficie del soporte. (b) A mayor área superficial del catalizador, más sitios de reacción y mayor la velocidad de la reacción catalizada. **14.77** Para colocar dos átomos de D en un solo carbono es necesario que uno de los enlaces ya existentes C—H del etileno se rompa mientras la molécula es adsorbida, de tal forma que el átomo de H se vaya como un átomo adsorbido y se reemplace por un átomo de D. Esto requiere una energía de activación mayor que simplemente adsorber C_2H_4 y agregar un átomo de D a cada carbono. **14.79** (a) Los organismos vivos funcionan de manera eficiente en un intervalo muy estrecho de temperatura; la función de las enzimas como catalizadores homogéneos que aceleran las reacciones deseables, sin calentamiento y efectos colaterales indeseables, es crucial para los sistemas biológicos. (b) catalasa: $2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2$; nitrogenasa: $N_2 \longrightarrow 2\ NH_3$ (fijación de nitrógeno) **14.81** (a) La reacción catalizada es aproximadamente 10,000,000 veces más rápida a 25 °C. (b) La reacción catalizada es aproximadamente 180,000 veces más rápida a 125 °C. **14.83** Una ecuación balanceada muestra la carga neta general de una reacción química. La mayoría de las reacciones ocurren como una serie de etapas. La ley de velocidad contiene sólo a aquellos reactivos que forman el complejo activado (etapa de transición) de la etapa determinante de la velocidad. Si una reacción ocurre en una sola etapa elemental, la ley de velocidad puede escribirse directamente a partir de la ecuación balanceada de la etapa. **14.86** (a) Velocidad = $k[HgCl_2][C_2O_4^{2-}]^2$ (b) $k = 8.7 \times 10^{-3}\ M^{-2}\ s^{-1}$ (c) velocidad = $5.4 \times 10^{-5}\ M/s$ **14.89** (a) $t_{1/2} = 9.9 \times 10^2$ s (b) $k = 2.05 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ **14.92** (a) $1.08 \times 10^{-4}\ M$ (b) $k = 4.91 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ (c) $t_{1/2} = 1.41 \times 10^3$ s = 23.5 min (d) $t = 3.67 \times 10^3$ s = 61.1 min **14.95** Una gráfica de ln k contra $1/T$ es lineal con una pendiente = -1.751×10^4. $E_a = -$(pendiente)$R = 1.5 \times 10^2$ kJ/mol. **14.99** (a) $Cl_2(g) + CHCl_3(g) \longrightarrow HCl(g) + CCl_4(g)$ (b) $Cl(g)$, $CCl_3(g)$ (c) reacción 1, unimolecular; reacción 2, bimolecular; reacción 3, bimolecular (d) Reacción 2, la etapa lenta, es la que determina la velocidad. (e) Velocidad = $k[CHCl_3][Cl_2]^{1/2}$ **14.101** *Enzima*: anhidrasa carbónica; *sustrato*: ácido carbónico (H_2CO_3); *número de recambio*: 1×10^7 moléculas/s. **14.104** presión parcial del O_2 = 0.402 atm **14.106** (a) Utilizar un manómetro de extremo abierto, un reloj, una regla y un baño a temperatura constante. Llene el matraz con HCl(*ac*) y lea la altura del Hg en ambos brazos del manómetro. Añada rápidamente Zn(*s*) al matraz y registre el tiempo = 0 cuando el Zn(*s*) entre en contacto con el ácido. Registre la altura del Hg en uno de los brazos del manómetro en intervalos de tiempo adecuados, como 5s. Calcule la presión de $H_2(g)$ en cada tiempo. Como $P = (n/V)\ RT$, $\Delta P/\Delta t$ a temperatura constante es una medición aceptable de la velocidad de reacción. (b) Mantenga la cantidad de la constante Zn(*s*) y varíe la concentración de HCl(*ac*) para determinar el orden de reacción con respecto al H^+ y el Cl^-. Mantenga la concentración de la constante HCl(*ac*) y varíe la cantidad de Zn(*s*) para determinar el orden con respecto al Zn(*s*). Combine esta información para escribir la ley de velocidad. (c) $-\Delta[H^+]/\Delta t = 2\Delta[H_2]/\Delta t$; la velocidad de desaparición de H^+ es dos veces la velocidad de aparición de $H_2(g)$. $[H_2] = P/RT$ (d) Cambiando la temperatura del baño que se encontraba a temperatura constante, mida los datos de velocidad a varias temperaturas y calcule la constante de velocidad k a estas temperaturas. Grafique ln k contra $1/T$; la pendiente de la línea es $-E_a/R$. (e) Mida los datos de velocidad a temperatura constante, la concentración de HCl y la masa de Zn(*s*) variando solamente la forma del Zn(*s*). Compare la velocidad de reacción en el caso de las tiras de metal y los gránulos. **14.109** Los cambios en la temperatura modifican la energía cinética de los diversos grupos en la enzima y su tendencia a formar asociaciones intermoleculares o liberarse de ellos. A temperaturas superiores a la temperatura de actividad máxima, se imparte la energía cinética suficiente para que la estructura tridimensional de la enzima sea destruida. Éste es el proceso de desnaturalización. En el modelo de llave y cerradura de acción enzimática, el sitio activo es la ubicación específica en la enzima donde ocurre la reacción. La geometría precisa del sitio activo acomoda y activa al sustrato. Cuando se desnaturaliza a una enzima, su actividad se destruye debido a que el sitio activo ha colapsado.

Capítulo 15

15.1 $k_f > k_r$ (b) La constante de equilibrio es mayor que 1. **15.4** (a) $A_2 + B \longrightarrow A_2B$ (b) $K_c = [A_2B]/[A_2][B]$ (c) $\Delta n = -1$ (d) $K_p = K_c\ (RT)^{\Delta n}$ **15.6** (a) La mezcla (ii) está en equilibrio. (b) La mezcla (i) avanza hacia los reactivos; la mezcla (iii) avanza hacia los productos. **15.9** La K_c disminuye cuando T aumenta, por lo que la reacción es exotérmica. **15.11** (a) $K_p = K_c = 0.12$ (b) Debido a que $k_f < k_r$, para que las dos velocidades sean iguales, [A] debe ser mayor que [B], y la presión parcial de A es mayor que la presión parcial de B.

15.13 (a) $K_c = [N_2O][NO_2]/[NO]^3$; homogénea (b) $K_c = [CS_2][H_2]^4/[CH_4][H_2S]^2$; homogénea (c) $K_c = [CO]^4/[Ni(CO)_4]$; heterogénea (d) $K_c = [H^+][F^-]/[HF]$; homogénea (e) $K_c = [Ag^+]^2/[Zn^{2+}]$; heterogénea **15.15** (a) Principalmente reactivos (b) principalmente productos **15.17** $K_p = 1.0 \times 10^{-3}$ **15.19** (a) $K_c = 77$ (b) El equilibrio favorece al NO y al Br_2 a esta temperatura. **15.21** (a) $K_p = 0.541$ (b) $K_p = 3.42$ (c) $K_c = 281$ **15.23** $K_c = 0.14$ **15.25** (a) $K_p = P_{O_2}$ (b) La concentración molar, es decir la relación de moles de una sustancia con respecto al volumen ocupado por la sustancia, es una constante en el caso de los sólidos y líquidos puros. **15.27** $K_c = 0.0184$ **15.29** $K_p = 51$ **15.31** (a) $[H_2] = 0.012\ M$, $[N_2] = 0.019\ M$, $[H_2O] = 0.138\ M$ (b) $K_c = 653.7 = 7 \times 10^2$ **15.33** (a) $P_{CO_2} = 4.10$ atm, $P_{H_2} = 2.05$ atm, $P_{H_2O} = 3.28$ atm (b) $P_{CO_2} = 3.87$ atm, $P_{H_2} = 1.82$ atm, $P_{H_2O} = 3.51$ atm (c) $K_p = 0.11$ **15.35** (a) Un cociente de reacción es el resultado de un conjunto general de concentraciones mientras que la constante de equilibrio requiere concentraciones de equilibrio. (b) hacia la derecha (c) Las concentraciones utilizadas para calcular Q deben ser concentraciones de equilibrio. **15.37** (a) $Q = 1.1 \times 10^{-8}$, la reacción procederá hacia la izquierda. (b) $Q = 5.5 \times 10^{-12}$, la reacción procederá hacia la derecha. (c) $Q = 2.2 \times 10^{-10}$, la mezcla está en equilibrio. **15.39** $P_{Cl_2} = 4.96$ atm **15.41** (a) $[Br_2] = 0.00767\ M$, $[Br] = 0.00282\ M$, 0.0451 g $Br(g)$ (b) $[H_2] = 0.014\ M$, $[I_2] = 0.00859\ M$, $[HI] = 0.081\ M$, 21 g HI **15.43** $[NO] = 0.002\ M$, $[N_2] = [O_2] = 0.099\ M$ **15.45** La presión de equilibrio del $Br_2(g)$ es 0.416 atm. **15.47** (a) $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3}\ M$ (b) Se necesita un poco más de 2.0 g de $CaSO_4$ para tener un poco de $CaSO_4(s)$ no disuelto en equilibrio con 3.0 L de disolución saturada. **15.49** $[IBr] = 0.447\ M$, $[I_2] = [Br_2] = 0.0267\ M$ **15.51** (a) El equilibrio se desplaza hacia la derecha (b) disminuye el valor de K (c) el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (d) no hay efecto (e) no hay efecto (f) el equilibrio se desplaza hacia la derecha **15.53** (a) No hay efecto (b) no hay efecto (c) aumenta la constante de equilibrio (d) no hay efecto **15.55** (a) $\Delta H° = -155.7$ kJ (b) La reacción es exotérmica, por lo que la constante de equilibrio disminuirá con un aumento de temperatura. (c) El Δn no es igual a cero, por lo que un cambio en el volumen a temperatura constante afectará la fracción de productos en la mezcla de equilibrio. **15.57** (a) $K_c = K_p = 1.5 \times 10^{-39}$ (b) En el equilibrio, los reactivos son mucho más abundantes que los productos. **15.60** $K_c = 0.71$ **15.63** (a) $P_t = 1.14$ atm (b) $K_p = 1.7$ **15.66** (a) $K_c = 7.0 \times 10^{-5}$ (b) $[PH_3] = 2.5 \times 10^{-3}\ M$ **15.69** (a) $Q = 1.7$; $Q > K_p$; la reacción se desplazará hacia la izquierda. (b) $Q = 1.7$; $Q > K_p$; la reacción se desplazará hacia la izquierda. (c) $Q = 5.8 \times 10^{-3}$; $Q < K_p$; la reacción se desplazará hacia la derecha. **15.73** El valor máximo de Q es 4.1, el cual es menor que K_p; ocurrirá una reducción. **15.76** $P_{H_2} = P_{I_2} = 1.48$ atm; $P_{HI} = 10.22$ atm **15.79** Lo que dice la patente es falso. Un catalizador no altera la posición de equilibrio de un sistema, sólo la velocidad a la que se acerca a la condición de equilibrio. **15.80** En el equilibrio, $[H_6IO_4^-] = 0.0024\ M$ **15.83** (a) En el equilibrio, las reacciones directa e inversa ocurren a la misma velocidad. (b) Los reactivos son favorecidos en el equilibrio. (c) Un catalizador disminuye la energía de activación de las reacciones directa e inversa. (d) La relación de las constantes de velocidad permanece sin cambios. (e) El valor de K aumentará con un aumento de temperatura. **15.86** A 850 °C, $K_p = 14.1$; a 950 °C, $K_p = 73.8$; a 1050 °C, $K_p = 2.7 \times 10^2$; a 1200 °C, $K_p = 1.7 \times 10^3$. Debido a que K aumenta cuando aumenta la temperatura, la reacción es endotérmica.

Capítulo 16

16.1 (a) El HX, el donador de H^+ es el ácido de Brønsted-Lowry. El NH_3, el aceptor de H^+ es la base de Brønsted-Lowry. (b) HX, el aceptor de pares de electrones, es el ácido de Lewis. El NH_3, el donador de pares de electrones, es la base de Lewis. **16.3** (a) El HY es un ácido fuerte. No hay moléculas neutras de HY en disolución, sólo cationes H^+ y aniones Y^-. (b) El HX tiene el valor más pequeño de K_a. Tiene más moléculas ácidas neutras y menos iones. (c) El HX tiene menos H^+ y el pH más elevado. **16.6** (a) El orden de intensidad básica es el orden inverso de intensidad de acidez; el diagrama del ácido con más H^+ libres tiene la base conjugada más débil Y^-. El orden creciente de basicidad es: $Y^- < Z^- < X^-$. (b) La base más fuerte, X^-, tiene el valor K_b más grande. **16.9** (a) Ambas moléculas son oxiácidos; el átomo de H ionizable está unido al O. La molécula de la derecha es un ácido carboxílico; el H ionizable es parte de un grupo carboxilo. (b) Al aumentar la electronegatividad de X aumenta la fuerza de ambos ácidos. Conforme X se vuelve más electronegativo y atrae más densidad electrónica, el enlace O—H se vuelve más débil, más polar y es más propenso a ser ionizado. Un grupo X electronegativo también estabiliza la base conjugada aniónica, lo que ocasiona que el equilibrio de ionización favorezca los productos y que el valor de K_a aumente. **16.13** Las disoluciones de HCl y H_2SO_4 conducen la electricidad, tienen sabor agrio, ponen rojo al papel tornasol (son ácidas), neutralizan las disoluciones básicas y reaccionan con metales activos para formar $H_2(g)$. Las disoluciones de HCl y H_2SO_4 tienen estas propiedades en común debido a que ambos compuestos son ácidos fuertes. Es decir, ambos se ionizan por completo en H_2O para formar $H^+(ac)$ y un anión (el HSO_4^- no se ioniza por completo, pero la primera etapa de la ionización del H_2SO_4 se completa). La presencia de iones permite que las disoluciones conduzcan la electricidad; la presencia de $H^+(ac)$ en exceso de $1 \times 10^{-7}\ M$ explica las demás propiedades mencionadas. **16.15** (a) La definición de Arrhenius de un ácido está limitada a las disoluciones acuosas; la definición de Brønsted-Lowry aplica a cualquier estado físico. (b) El HCl es el ácido de Brønsted-Lowry; el NH_3 es la base de Brønsted-Lowry. **16.17** (a) (i) IO_3^- (ii) NH_3 (b) (i) OH^- (ii) H_3PO_4
16.19

Ácido	+	Base	$\rightleftharpoons$	Ácido conjugado	+	Base conjugada
(a) $NH_4^+(ac)$		$CN^-(ac)$		$HCN(ac)$		$NH_3(ac)$
(b) $H_2O(l)$		$(CH_3)_3N(ac)$		$(CH_3)_3NH^+(ac)$		$OH^-(ac)$
(c) $HCOOH(ac)$		$PO_4^{3-}(ac)$		$HPO_4^{2-}(ac)$		$HCOO^-(ac)$

16.21 (a)
Ácido: $HC_2O_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}(ac) + H_3O^+(ac)$;
Base: $HC_2O_4^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2C_2O_4(ac) + OH^-(ac)$
(b) El $H_2C_2O_4$ es el ácido conjugado del $HC_2O_4^-$. El $C_2O_4^{2-}$ es la base conjugada del $HC_2O_4^-$. **16.23** (a) CH_3COO^-, base débil; CH_3COOH, ácido débil (b) HCO_3^-, base débil; H_2CO_3, ácido débil (c) O_2^-, base fuerte; OH^-, base fuerte (d) Cl^-, base insignificante; HCl, ácido fuerte (e) NH_3, base débil; NH_4^+, ácido débil **16.25** (a) HBr. Éste es uno de los siete ácidos fuertes. (b) F^-. El HCl es un ácido más fuerte que el HF, por lo que el F^- es la base conjugada más fuerte.
16.27 (a) $OH^-(ac) + OH^-(ac)$, el equilibrio tiende a la derecha. (b) $H_2S(ac) + CH_3COO^-(ac)$, el equilibrio tiende a la derecha. (c) $HNO_3(ac) + OH^-(ac)$, el equilibrio tiende a la izquierda.
16.29 (a) La *autoionización* es la ionización de una molécula neutra en un anión y un catión. La expresión de equilibrio para la autoionización del agua es $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$. (b) El agua pura es un mal conductor de electricidad debido a que contiene muy pocos iones. (c) Si una disolución es ácida, contiene más H^+ que OH^-. **16.31** (a) $[H^+] = 2.2 \times 10^{-11}\ M$,

básica (b) $[H^+] = 1.1 \times 10^{-6}\ M$, ácida (c) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-8}\ M$, basica **16.33** $[H^+] = [OH^-] = 3.5 \times 10^{-8}\ M$ **16.35** (a) La $[H^+]$ cambia en un factor de 100. (b) La $[H^+]$ cambia en un factor de 3.2 **16.37** (a) La $[H^+]$ disminuye, el pH aumenta (b) El pH se encuentra entre 3 y 4. Por cálculo, pH = 3.2; la disolución es ácida. (c) Un pH = 5.2 se encuentra entre un pH de 5 y un pH de 6, más cerca de 5. Una buena estimación es $7 \times 10^{-6}\ M\ H^+$ y $3 \times 10^{-9}\ M\ OH^-$. Por cálculo, $[H^+] = 6 \times 10^{-6}\ M$ y $[OH^-] = 2 \times 10^{-9}\ M$.
16.39

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	Ácida o básica
$7.5 \times 10^{-3}\ M$	$1.3 \times 10^{-12}\ M$	2.12	11.88	ácida
$2.8 \times 10^{-5}\ M$	$3.6 \times 10^{-10}\ M$	4.56	9.44	ácida
$5.6 \times 10^{-9}\ M$	$1.8 \times 10^{-6}\ M$	8.25	5.75	básica
$5.0 \times 10^{-9}\ M$	$2.0 \times 10^{-6}\ M$	8.30	5.70	básica

16.41 $[H^+] = 4.0 \times 10^{-8}\ M$, $[OH^-] = 6.0 \times 10^{-7}\ M$, pOH = 6.22 **16.43** (a) Un ácido fuerte se ioniza por completo en disolución acuosa. (b) $[H^+] = 0.500\ M$ (c) HCl, HBr, HI **16.45** (a) $[H^+] = 8.5 \times 10^{-3}\ M$, pH = 2.07 (b) $[H^+] = 0.0419\ M$, pH = 1.377 (c) $[H^+] = 0.0250\ M$, pH = 1.602 (d) $[H^+] = 0.167\ M$, pH = 0.778
16.47 (a) $[OH^-] = 3.0 \times 10^{-3}\ M$, pH = 11.48 (b) $[OH^-] = 0.3758\ M$, pH = 13.5750 (c) $[OH^-] = 8.75 \times 10^{-5}\ M$, pH = 9.942 (d) $[OH^-] = 0.17\ M$, pH = 13.23
16.49 $3.2 \times 10^{-3}\ M$ NaOH **16.51** (a) $HBrO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + BrO_2^-(ac)$, $K_a = [H^+][BrO_2^-]/[HBrO_2]$; $HBrO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + BrO_2^-(ac)$, $K_a = [H_3O^+][BrO_2^-]/[HBrO_2]$ (b) $C_2H_5COOH(ac) \rightleftharpoons H^+ + C_2H_5COO^-(ac)$, $K_a = [H^+][C_2H_5COO^-]/[C_2H_5COOH]$, $C_2H_5COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+ + C_2H_5COO^-(ac)$, $K_a = [H_3O^+][C_2H_5COO^-]/[C_2H_5COOH]$ **16.53** $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$ **16.55** $[H^+] = [ClCH_2COO^-] = 0.0110\ M$, $[ClCH_2COOH] = 0.089\ M$, $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$ **16.57** 0.089 *M* CH_3COOH **16.59** $[H^+] = [C_6H_5COO^-] = 1.8 \times 10^{-3}\ M$, $[C_6H_5COOH] = 0.048\ M$ **16.61** (a) $[H^+] = 1.1 \times 10^{-3}\ M$, pH = 2.95 (b) $[H^+] = 1.7 \times 10^{-4}\ M$, pH = 3.76 (c) $[OH^-] = 1.4 \times 10^{-5}\ M$, pH = 9.15 **16.63** $[H^+] = 2.0 \times 10^{-2}\ M$, pH = 1.71 **16.65** (a) $[H^+] = 2.8 \times 10^{-3}\ M$, 0.69% ionización (b) $[H^+] = 1.4 \times 10^{-3}\ M$, 1.4% ionización (c) $[H^+] = 8.7 \times 10^{-4}\ M$, 2.2% ionización **16.67** $HX(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + X^-(ac)$; $K_a = [H^+][X^-]/[HX]$. Suponga que el porcentaje de ácido que se ioniza es pequeño. Sea $[H^+] = [X^-] = y$, $K_a = y^2/[HX]$; $y = K_a^{1/2}[HX]^{1/2}$. Porcentaje de ionización = $y/[HX] \times 100$. Despejando y, el porcentaje de ionización $= 100\ K_a^{1/2}[HX]^{1/2}/[HX]$ o $100\ K_a^{1/2}/[HX]^{1/2}$. Es decir, el porcentaje de ionización varía de forma inversa a la raíz cuadrada de la concentración de HX. **16.69** $[H^+] = 5.72 \times 10^{-3}\ M$, pH = 2.24, $[C_6H_5O_7^{3-}] = 1.2 \times 10^{-9}\ M$. La aproximación de que la primera ionización es menor que el 5% de la concentración total de ácido no es válida; la ecuación cuadrática debe resolverse. La $[H^+]$ producida a partir de la segunda y tercera ionizaciones es pequeña con respecto a la presente de la primera etapa; la segunda y tercera ionizaciones pueden ignorarse cuando se calcula la $[H^+]$ y el pH. **16.71** Todas las bases de Brønsted-Lowry contienen al menos un par de electrones no compartido (solitario) para atraer al H^+.
16.73 (a) $(CH_3)_2NH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+(ac) + OH^-(ac)$; $K_b = [(CH_3)_2NH_2^+][OH^-]/[(CH_3)_2NH]$ (b) $CO_3^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + OH^-(ac)$; $K_b = [HCO_3^-][OH^-]/[(CO_3^{2-})]$ (c) $HCOO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCOOH(ac) + OH^-(ac)$ $K_b = [HCOOH][OH^-]/[HCOO^-]$
16.75 A partir de la fórmula cuadrática, $[OH^-] = 6.6 \times 10^{-3}\ M$, pH = 11.82. **16.77** (a) $[C_{10}H_{15}ON] = 0.033\ M$, $[C_{10}H_{15}ONH^+] = [OH^-] = 2.1 \times 10^{-3}\ M$ (b) $K_b = 1.4 \times 10^{-4}$
16.79 (a) Para un par ácido conjugado/base conjugada como el $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$, la K_b de la base conjugada siempre puede calcularse a partir de la K_a del ácido conjugado, por lo que no es necesaria una lista separada de valores de K_b. (b) $K_b = 7.7 \times 10^{-5}$ (c) El fenolato es una base más fuerte que el NH_3. **16.81** (a) El ácido acético es más fuerte. (b) El ion hipoclorito es la base más fuerte. **16.83** (a) $[OH^-] = 1.4 \times 10^{-3}\ M$, pH = 11.15 (b) $[OH^-] = 3.8 \times 10^{-3}\ M$, pH = 11.58 (c) $[OH^-] = 3.3 \times 10^{-6}\ M$, pH = 8.52
16.85 (a) Ácida (b) ácida (c) básica (d) neutra (e) ácida
16.87 La K_b del anión de la sal desconocida es 1.4×10^{-11}; la K_a del ácido conjugado es 7.1×10^{-4}. El ácido conjugado es HF y la sal es NaF. **16.89** $[OH^-] = 5.0 \times 10^{-6}\ M$, pH = 8.70 **16.91** (a) Conforme aumenta la electronegatividad del átomo central (X), la fuerza del oxiácido aumenta. (b) Conforme aumenta el número de átomos de oxígeno no protonados en la molécula, la fuerza del oxiácido aumenta.
16.93 (a) El HNO_3 es un ácido más fuerte debido a que tiene un átomo de oxígeno adicional no protonado y por lo tanto un número de oxidación más alto en el N. (b) En el caso de los hidruros binarios, la fuerza del ácido aumenta al descender por una familia, por lo que el H_2S es un ácido más fuerte que el H_2O. (c) El H_2SO_4 es un ácido más fuerte debido a que el H^+ está mucho más estrechamente unido al anión HSO_4^-. (d) En el caso de los oxiácidos, a mayor electronegatividad del átomo central, mayor es la fuerza del ácido, por lo que el H_2SO_4 es el ácido más fuerte. (e) El CCl_3COOH es más fuerte debido a que los átomos electronegativos de Cl eliminan la densidad electrónica de otras partes de la molécula, lo que debilita el enlace O—H y estabiliza la base conjugada aniónica. Ambos efectos favorecen el aumento en la ionización y la fuerza ácida. **16.95** (a) BrO^- (b) BrO^- (c) HPO_4^{2-}
16.97 (a) Verdadero (b) Falso. En una serie de ácidos que tienen el mismo átomo central, la fuerza ácida aumenta con el número de átomos de oxígeno no protonados enlazados al átomo central. (c) Falso. El H_2Te es un ácido más fuerte que el H_2S debido a que el enlace H—Te es más largo, más débil y se ioniza con más facilidad que el enlace H—S. **16.99** Sí. La definición de Arrhenius de una base, un donador de $OH^-(ac)$ es la más limitada; la definición Brønsted, un aceptor de H^+ es más general; y la definición de Lewis, un donador de un par de electrones, el la más general. Cualquier sustancia que se ajuste a la definición limitada de Arrhenius se ajustará a las definiciones más amplias de Brønsted y Lewis.
16.101 (a) Ácido, $Fe(ClO_4)_3$ o Fe^{3+}; base, H_2O (b) Ácido, H_2O; base, CN^- (c) Ácido, BF_3; base, $(CH_3)_3N$ (d) Ácido, HIO; base, NH_2^- **16.103** (a) Cu^{2+}, carga del catión más alta (b) Fe^{3+}, carga del catión más alta (c) Al^{3+}, radio del catión más pequeño, misma carga **16.105** (a) La K_w es la constante de equilibrio para la reacción de dos moléculas de agua para formar un ion hidronio y un ion hidróxido. (b) La K_a es la constante de equilibrio para la reacción de cualquier ácido, neutro o iónico, con agua para formar un ion hidronio y la base conjugada del ácido. (c) El pOH es el logaritmo negativo de la concentración del ion hidróxido; el pOH disminuye cuando la concentración del ion hidróxido aumenta. (d) El pK_b es el logaritmo negativo de la K_b; el pK_b aumenta cuando la fuerza de la base disminuye. **16.108** $K = 3.3 \times 10^7$ **16.111** (a) En el caso de las disoluciones con concentraciones iguales, el ácido más débil tendrá una $[H^+]$ más baja y un pH más elevado. (b) El ácido con $K_a = 8 \times 10^{-5}$ es el ácido más débil, por lo que tiene el pH más elevado. (c) La base con el $pK_b = 4.5$ es la base más fuerte, tiene la $[OH^-]$ más grande y la $[H^+]$ más pequeña, por lo que tiene el pH más elevado. **16.113** $K_a = 1.4 \times 10^{-5}$
16.117 $[H^+] = 0.010\ M$, $[H_2PO_4^-] = 0.010\ M$, $[HPO_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8}\ M$, $[PO_4^{3-}] = 2.6 \times 10^{-18}\ M$
16.121 6.0×10^{13} H^+ iones **16.124** (a) De acuerdo con la precisión de los datos reportados, el pH del agua de lluvia de hace 40 años era 5.4, lo que no es diferente del pH actual. Con cifras

significativas adicionales, $[H^+] = 3.61 \times 10^{-6}$ M, pH = 5.443 (b) Una cubeta de 20.0 L con lluvia actual contiene 0.02 L (con cifras significativas adicionales, 0.0200 L) de CO_2 disuelto. **16.127** [cocaína] $= 2.93 \times 10^{-3}$ M, $[OH^-] = 3.4 \times 10^{-6}$ M, $K_b = 3.9 \times 10^{-9}$ **16.129** (a) $K(i) = 5.6 \times 10^3$, $K(ii) = 10$ (b) Tanto (i) como (ii) tienen una $K > 1$, por lo que podrían escribirse con una flecha sencilla.

Capítulo 17

17.1 El cuadro de en medio tiene el pH más alto. Para cantidades iguales de ácido HX, a mayor cantidad de la base conjugada X^-, menor cantidad de H^+ y pH más elevado. **17.4** (a) Dibujo 3 (b) Dibujo 1 (c) Dibujo 2 **17.7** (a) La curva roja corresponde a la disolución ácida más concentrada. (b) En la curva de titulación de un ácido débil, pH = pK_a en el volumen que se encuentra a la mitad de la trayectoria hacia el punto de equivalencia. En este volumen, la curva roja tiene el pK_a más pequeño y la K_a más grande. **17.10** (a) El diagrama de la derecha (b) el diagrama de la izquierda (c) el diagrama central **17.13** (a) El grado de ionización de un electrolito débil disminuye cuando se le añade un electrolito fuerte que contiene un ion en común con el electrolito débil. (b) $NaNO_2$ **17.15** (a) $[H^+] = 1.8 \times 10^{-5}$ M, pH = 4.73 (b) $[OH^-] = 4.8 \times 10^{-5}$ M, pH = 9.68 (c) $[H^+] = 1.4 \times 10^{-5}$ M, pH = 4.87 **17.17** (a) 4.5% de ionización (b) 0.018% de ionización **17.19** En una mezcla de CH_3COOH y CH_3COONa, el CH_3COOH reacciona con la base añadida y el CH_3COO^- se combina con el ácido añadido, y la $[H^+]$ queda relativamente sin cambio. Aunque el HCl y el Cl^- son un par conjugado ácido-base, el Cl^- no tiende a combinarse con el ácido añadido para formar HCl no disociado. Cualquier ácido añadido simplemente aumenta la $[H^+]$ en un mezcla HCl—NaCl. **17.21** (a) pH = 3.82 (b) pH = 3.96 **17.23** (a) pH = 4.60 (b) $Na^+(ac) + CH_3COO^-(ac) + H^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow CH_3COOH(ac) + Na^+(ac) + Cl^-(ac)$ (c) $CH_3COOH(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) + Na^+(ac)$ **17.25** 0.18 mol NaBrO **17.27** (a) pH = 4.86 (b) pH = 5.0 (c) pH = 4.71 **17.29** (a) $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 11$ (b) $[HCO_3^-]/[H_2CO_3] = 5.4$ **17.31** 360 mL de 0.10 M HCOONa, 640 mL de 0.10 M HCOOH **17.33** (a) La curva B (b) el pH en el punto de equivalencia aproximado de la curva A = 8.0, el pH en el punto de equivalencia aproximado de la curva B = 7.0 (c) Para volúmenes iguales de A y B, la concentración del ácido B es mayor, ya que necesita un volumen más grande de base para alcanzar el punto de equivalencia. **17.35** (a) Por arriba de un pH de 7 (b) debajo de un pH de 7 (c) un pH de 7 **17.37** (a) HX es más débil. Entre más elevado es el pH en el punto de equivalencia, la base conjugada (X^-) es más fuerte y más débil el ácido conjugado HX. (b) La fenolftaleína, la cual cambia de color en un rango de pH de 8-10, es perfecta para HX y probablemente apropiada para HY. **17.39** (a) 42.4 mL NaOH disoln (b) 35.0 mL NaOH disoln (c) 29.8 mL NaOH disoln **17.41** (a) pH = 1.54 (b) pH = 3.30 (c) pH = 7.00 (d) pH = 10.69 (e) pH = 12.74 **17.43** (a) pH = 2.78 (b) pH = 4.74 (c) pH = 6.58 (d) pH = 8.81 (e) pH = 11.03 (f) pH = 12.42 **17.45** (a) pH = 7.00 (b) $[HONH_3^+] = 0.100$ M, pH = 3.52 (c) $[C_6H_5NH_3^+] = 0.100$ M, pH = 2.82 **17.47** (a) La concentración de sólido no disuelto no aparece en la expresión del producto de solubilidad, debido a que es constante. (b) $K_{ps} = [Ag^+][I^-]$; $K_{ps} = [Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$; $K_{ps} = [Fe^{2+}][OH^-]^2$; $K_{ps} = [Hg_2^{2+}][Br^-]^2$; **17.49** (a) $K_{ps} = 7.63 \times 10^{-9}$ (b) $K_{ps} = 2.7 \times 10^{-9}$ (c) 5.3×10^{-4} mol $Ba(IO_3)_2$/L **17.51** $K_{ps} = 2.3 \times 10^{-9}$ **17.53** (a) 7.1×10^{-7} mol AgBr/L (b) 1.7×10^{-11} mol AgBr/L (c) 5.0×10^{-12} mol AgBr/L **17.55** (a) 1.4×10^3 g $Mn(OH)_2$/L (b) 0.014 g/L (c) 3.6×10^{-7} g/L **17.57** Más soluble en ácido: (a) $ZnCO_3$ (b) ZnS (d) AgCN (e) $Ba_3(PO_4)_2$ **17.59** $[Cu^{2+}] = 2 \times 10^{-12}$ M **17.61** $K = K_{ps} \times K_f = 8 \times 10^4$ **17.63** (a) $Q < K_{ps}$; nada de $Ca(OH)_2$ precipita (b) $Q < K_{ps}$; nada de Ag_2SO_4 precipita **17.65** pH = 11.5 **17.67** El AgI precipitará primero, en una $[I^-] = 4.2 \times 10^{-13}$ M. **17.69** Los dos primeros experimentos eliminan los iones de los grupos 1 y 2. (Figura 17.22). La ausencia de un precipitado de carbonato insoluble en el filtrado del tercer experimento descarta a los iones del grupo 4. Los iones que podrían estar en la muestra son los del grupo 3, Al^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} o Mn^{2+}, y los del grupo 5, NH_4^+, Na^+ o K^+. **17.71** (a) Vuelva ácida la disolución con HCl 0.5 M; satúrela con H_2S. Precipitará CdS; el ZnS no precipitará. (b) Añada base en exceso; precipita $Fe(OH)_3(s)$, pero el Cr^{3+} forma el complejo soluble $Cr(OH)_4^-$. (c) Añada $(NH_4)_2HPO_4$; el Mg^{2+} precipita como $MgNH_4PO_4$; el K^+ permanece soluble. (d) Agregue 6 M HCl; precipite el Ag^+ como AgCl(s); el Mn^{2+} permanece soluble. **17.73** (a) Se necesita una base para aumentar la $[PO_4^{3-}]$ para que el producto de solubilidad de los fosfatos del metal de interés sea excedido y las sales fosfato precipiten. (b) La K_{ps} de los cationes del grupo 3 es mucho más grande, y por lo tanto para exceder la K_{ps}, se necesita una $[S^{2-}]$ más elevada. (c) Deben volver a disolverse en una disolución muy ácida. **17.75** pOH = pK_b + log{$[BH^+]/[B]$} **17.77** (a) pH = 3.025 (b) pH = 2.938 (c) pH = 12.862 **17.80** (a) El pH de la disolución amortiguadora A = pH de la disolución amortiguadora B = 3.74. En el caso de las disoluciones amortiguadoras que contienen los mismos componentes ácido y base conjugados, el pH se determina mediante la relación de concentraciones del ácido y base conjugadas. Las amortiguadoras A y B tienen la misma relación de concentraciones, de tal forma que sus valores de pH son iguales. (b) La capacidad amortiguadora se determina por medio de la cantidad absoluta disponible de componentes amortiguadores para absorber un ácido fuerte o una base fuerte. La disolución amortiguadora A tiene la mayor capacidad, debido a que contiene las concentraciones absolutas más elevadas de HCOOH y $HCOO^-$. (c) Disolución amortiguadora A: pH = 3.74, ΔpH = 0.00; disolución amortiguadora B: pH = 3.66, ΔpH = −0.12 (d) Disolución amortiguadora A: pH = 3.74, ΔpH = 0.00; disolución amortiguadora B: pH = 2.74, ΔpH = −1.00 (e) Los resultados de los incisos (c) y (d) son una confirmación cuantitativa de que la disolución amortiguadora A tiene una capacidad amortiguadora mucho mayor que la disolución amortiguadora B. **17.82** (a) masa molar = 82.2 g/mol (b) $K_a = 3.8 \times 10^{-7}$ **17.85** (a) $[OH^-] = 4.23 \times 10^{-3}$ M, pH = 11.63 (b) Se necesitarán 40.00 mL de HCl 0.100 M para alcanzar el primer punto de equivalencia; el HCO_3^- es la especie predominante en este punto. (c) Se necesitan 40.00 mL adicionales para formar H_2CO_3, la especie predominante en el segundo punto de equivalencia. (d) $[H^+] = 1.2 \times 10^{-4}$ M, pH = 3.92 **17.88** 1.6 L de 1.0 M NaOH **17.91** (a) CdS (b) $BaCrO_4$ (c) $NiCO_3$ (d) Ag_2SO_4 **17.94** La solubilidad del $Mg(OH)_2$ en 0.50 M NH_4Cl es 0.057 mol/L **17.96** $[KMnO_4] = [MnO_4^-] = 0.11$ M **17.99** $[OH^-] = 1.7 \times 10^{-11}$ M, pH de la amortiguadora = 3.22 **17.102** (a) $H^+(ac) + HCOO^-(ac) \longrightarrow HCOOH(ac)$ (b) $K = 5.6 \times 10^3$ (c) $[Na^+] = [Cl^-] = 0.075$ M, $[H^+] = [HCOO^-] = 3.7 \times 10^{-3}$ M, $[HCOOH] = 0.071$ M **17.105** En estas condiciones, la concentración del anión es 1×10^{-5} M, el grado de ionización es del 0.3%, y el 99.7% de la aspirina está en la forma de moléculas neutras. **17.108** $[Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 5.7 \times 10^{-4}$ M, $K_{ps} = 3.2 \times 10^{-7}$

Capítulo 18

18.1 Un volumen mayor que 22.4 L (b) El gas ocupará más volumen a 85 km que a 50 km. **18.3** La concentración de ozono varía con la altitud debido a que las condiciones favorables para la formación de ozono y desfavorables para su descomposición varían con la altitud. Por arriba de los 60 km, hay muy pocas moléculas de O_2. Por debajo de los 30 km, hay muy pocos átomos de O. Entre los 30 y 60 km, la concentración de O_3 varía de acuerdo con las concentraciones de O, O_2 y M*.

18.5 El $CO_2(g)$ se disuelve en agua de mar para formar $H_2CO_3(ac)$. El carbono es eliminado del océano como $CaCO_3(s)$ en la forma de conchas de mar, corales y otros carbonatos. Conforme se elimina el carbono, más $CO_2(g)$ se disuelve para mantener el balance de los equilibrios complejos ácido-base y de precipitación. **18.7** El principio eje de la química verde es que los procesos deben diseñarse para disminuir al mínimo o eliminar disolventes y residuos, para generar residuos no tóxicos, para ser energéticamente eficientes, para utilizar materiales renovables y aprovechar los catalizadores que permiten el uso de los reactivos comunes y seguros. **18.9** (a) Su perfil de temperatura (b) troposfera, 0 a 12 km; estratosfera, 12 a 50 km; mesosfera, 50 a 85 km; termosfera, 85 a 110 km **18.11** La presión parcial del O_3 es 3.0×10^{-7} atm (2.2×10^{-4} torr). **18.13** 8.4×10^{16} moléculas de CO **18.15** 570 nm **18.17** (a) La *fotodisociación* es la división de un enlace de tal forma que se producen dos especies neutras. La *fotoionización* es la absorción de un fotón con suficiente energía para expulsar un electrón, lo que produce un ion y el electrón expulsado. (b) La fotoionización del O_2 requiere 1205 kJ/mol. La fotodisociación sólo requiere 495 kJ/mol. A altitudes bajas, la radiación solar de longitud de onda corta y de alta energía ya fue absorbida. Debajo de los 90 km, la mayor concentración de O_2 y la disponibilidad de radiación de longitud de onda más larga ocasionan que el proceso de fotodisociación domine. **18.19** Un hidrofluorocarbono es un compuesto que contiene hidrógeno, flúor y carbono; contiene hidrógeno en lugar de cloro. Los HFCs son mucho menos dañinos que los CFC, debido a que la fotodisociación no produce átomos de Cl, los cuales catalizan la destrucción de la capa de ozono. **18.21** (a) Se necesita más energía para disociar el enlace C—F que el enlace C—Cl y no se divide fácilmente por medio de las longitudes de onda disponibles de la luz UV. (b) El cloro está presente en forma de átomos de cloro y moléculas de óxido de cloro, Cl y ClO, respectivamente. **18.23** (a) El metano, CH_4, se produce por la descomposición de materia orgánica por parte de ciertos microorganismos; también escapa de los depósitos subterráneos de gas. (b) El SO_2 se libera a través de gases volcánicos y también se produce mediante la acción bacteriana sobre materia en descomposición vegetal y animal. (c) El óxido nítrico, NO, se produce por la oxidación de materia orgánica en descomposición y se forma en los relámpagos. (d) El CO es un posible producto de cierta materia vegetal en descomposición. **18.25** (a) $H_2SO_4(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$ (b) El $CaSO_4(s)$ sería mucho menos reactivo con una disolución ácida, debido a que requeriría una disolución demasiado ácida para desplazar el gran equilibrio hacia la derecha. $CaSO_4(s) + 2\,H^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\,HSO_4^-(ac)$ **18.27** (a) Ultravioleta (b) 357 kJ/mol (c) La energía de enlace promedio C—H de la tabla 8.4 es 413 kJ/mol. La energía del enlace C—H en el CH_2O, 357 kJ/mol, es menor que la energía de enlace "promedio" C—H.

(d) $H—C(=\ddot{O}:)—H + h\nu \longrightarrow H—\dot{C}(=\ddot{O}:) + H\cdot$

18.29 Las energías de entrada y salida están en diferentes regiones del espectro electromagnético. El CO_2 es transparente para la radiación visible entrante, pero absorbe radiación infrarroja saliente. **18.31** 0.099 *M* Na^+ **18.33** 4.361×10^5 g CaO **18.35** La presión mínima necesaria para iniciar la ósmosis inversa es mayor que 5.1 atm. **18.37** (a) $CO_2(g)$, HCO_3^-, $H_2O(l)$, SO_4^{2-}, NO_3^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ (b) $CH_4(g)$, $H_2S(g)$, $NH_3(g)$, $PH_3(g)$ **18.39** 2.5 g O_2
18.41 $Mg^{2+}(ac) + Ca(OH)_2(s) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + Ca^{2+}(ac)$
18.43 0.42 mol $Ca(OH)_2$, 0.18 mol Na_2CO_3
18.45 $4\,FeSO_4(ac) + O_2(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 4\,Fe^{3+}(ac) + 4\,OH^- + 4\,SO_4^{2-}(ac)$; $Fe^{3+}(ac) + 3\,HCO_3^-(ac) \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + 3\,CO_2(g)$

18.47 Entre menos etapas tiene un proceso, se genera menos desperdicio. Los procesos con menos etapas requieren menos energía en el sitio del proceso y para limpieza posterior o manejo de desechos. **18.49** (a) H_2O (b) Es mejor evitar los desechos que tratarlos. Producir tan poco desperdicio no tóxico como sea posible. Los procesos químicos deben ser eficientes. La materia prima debe ser renovable. **18.51** (a) La lluvia ácida es lluvia con una mayor $[H^+]$ y un pH más bajo de lo esperado. El H^+ adicional se produce por la disolución de óxidos de azufre y nitrógeno en las gotas de lluvia para formar ácido sulfúrico y nítrico. (b) Un gas invernadero como el CO_2 o H_2O absorbe radiación infrarroja o "calor" emitido desde la superficie terrestre y ayuda a mantener una temperatura relativamente constante en la superficie. Una elevación importante de los gases invernadero en la atmósfera podría ocasionar un aumento correspondiente en la temperatura promedio de la superficie y estimular un cambio climático global. (c) El esmog fotoquímico es una colección desagradable de contaminantes atmosféricos iniciada por la disociación fotoquímica del NO_2 para formar NO y átomos de O. Los principales componentes son $NO(g)$, $NO_2(g)$, $CO(g)$, $O_3(g)$, e hidrocarburos no quemados de la gasolina. (d) El desgaste de la capa de ozono es la pérdida de ozono estratosférico provocado por las reacciones entre el O_3 y el Cl. La insuficiencia de ozono estratosférico permite que la radiación ultravioleta dañina llegue a nuestro ecosistema. **18.56** (a) La fotodisociación del $CBrF_3$ para formar átomos de Br requiere menos energía que la producción de átomos de Cl y debe ocurrir con facilidad en la estratosfera. (b) $CBrF_3(g) \xrightarrow{h\nu} CF_3(g) + Br(g)$; $Br(g) + O_3(g) \longrightarrow BrO(g) + O_2(g)$ **18.59** La formación de $NO(g)$ es endotérmica, por lo que *K* aumenta cuando aumenta la temperatura. La oxidación de $NO(g)$ a $NO_2(g)$ es exotérmica por lo que el valor de *K* disminuye cuando aumenta la temperatura. **18.61** (a) $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$ (b) $2\,CH_4(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g) + 4\,H_2O(g)$ (c) 9.5 L de aire seco **18.63** La mayor parte de los 390 watts/m^2 irradiados desde la superficie terrestre se encuentra en la región infrarroja del espectro. Los gases invernadero absorben mucha de esta radiación, la cual calienta la atmósfera cercana a la superficie terrestre y hace que el planeta sea habitable. **18.64** $7.1 \times 10^8\ m^2$ **18.67** Debido a que el NO tiene un electrón impar, como el $Cl(g)$, podría actuar como un catalizador para la descomposición del ozono estratosférico. Esto llevaría a un aumento en la cantidad de radiación ultravioleta dañina que llega a la tropósfera. En la tropósfera el NO se oxida en NO_2 por medio del O_2. En el agua disolvente, el NO_2 se desproporciona en $NO_3^-(ac)$ y $NO(g)$. Con el tiempo el NO de la tropósfera se convertirá en NO_3^-, el cual a su vez se incorpora al suelo. **18.69** (a) $P_{NO_3} = 1.4 \times 10^{-5}$ torr (b) 2×10^{19} NO_2 moléculas **18.72** (a) $H—\ddot{O}—H \longrightarrow H\cdot + \cdot\ddot{O}—H$ (b) 258 nm (c) La reacción general es $O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2\,O_2(g)$. El $OH(g)$ es el catalizador en la reacción general, ya que se consume y luego se vuelve a producir. **18.75** (a) La energía necesaria es 9.8×10^3 kJ/gal H_2O. (b) El costo energético es \$0.23/gal H_2O. (c) 18% del costo total es energía. **18.78** (a) velocidad $= k[O_3][H]$ (b) $k_{prom} = 1.13 \times 10^{44}\ M^{-1}\ s^{-1}$ **18.81** 2×10^6 kg H_2SO_4

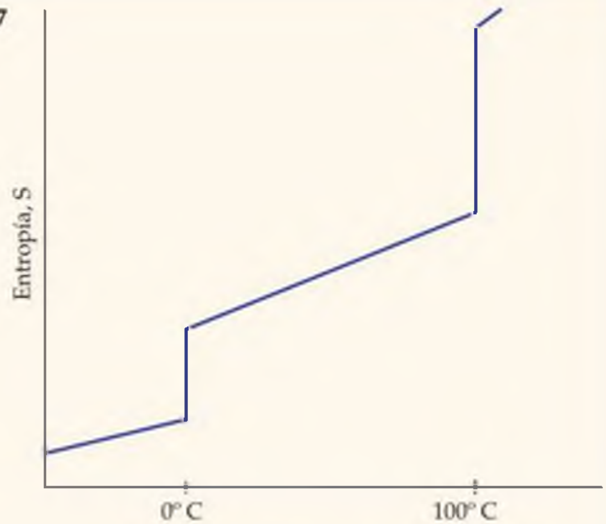
Capítulo 19

19.1 (a)

(b) $\Delta H = 0$ para mezclas de gases ideales. ΔS es positivo debido a que el desorden del sistema aumenta. (c) El proceso es espontáneo y por lo tanto irreversible. (d) Como $\Delta H = 0$, el proceso no afecta la entropía del entorno. **19.4** (a) cambios de fase: 1 = derretimiento (fusión), 2 = evaporación.

(b) A mayor volumen, mayor libertad de movimiento de la fase gaseosa, lo que ocasiona que el ΔS de la vaporización (2) sea más grande que el ΔS de la fusión (1). **19.6** (a) A 250 K, $\Delta G = 0$ y el sistema está en equilibrio. (b) La reacción es espontánea a temperaturas superiores a los 250 K. (c) El ΔH es la intersección en y de la gráfica, y es positivo. (d) El ΔG disminuye conforme aumenta T, por lo que ΔS es positivo. **19.9** Espontáneos: a, b, c, d; no espontáneo: e **19.11** (a) El $NH_4NO_3(s)$ se disuelve en agua, como en una compresa fría química. El naftaleno (bolitas antipolillas) sublima a temperatura ambiente. (b) La fusión de un sólido es espontánea por arriba de su punto de fusión, pero no espontánea por debajo de él. **19.13** (a) Endotérmico (b) a 100 °C o más (c) por debajo de 100 °C (d) a 100 °C **19.15** (a) En un proceso *reversible*, los cambios directo e inverso ocurren por la misma trayectoria. En un proceso reversible, tanto el sistema como el entorno vuelven a su condición original al revertir con exactitud el cambio. Un cambio reversible produce la cantidad máxima de trabajo. (b) No hay cambio neto en el entorno. (c) La evaporación del agua para formar vapor es reversible si ocurre a la temperatura de ebullición del agua a una presión externa específica (la atmosférica), y sólo si el calor necesario se aplica de forma infinitamente lenta. (d) No. Los procesos naturales son espontáneos en la dirección que ocurren y no espontáneos en la dirección opuesta. Por definición son irreversibles. **19.17** (a) Si el gas ideal está contenido en un sistema cerrado a volumen constante, una disminución en la temperatura externa ocasiona una disminución tanto en la temperatura como en la presión del gas. (b) Si el gas ideal está contenido en un sistema cerrado a presión constante, una disminución en la temperatura externa ocasiona una disminución en la temperatura y el volumen del gas. (c) No. ΔE es una función de estado. $\Delta E = q + w$; q y w no son funciones de estado. Sus valores dependen de la trayectoria, pero su suma, ΔE, no. **19.19** (a) Un cubo de hielo puede derretirse reversiblemente en las condiciones de temperatura y presión en donde el sólido y el líquido están en equilibrio. (b) Sabemos que la fusión es un proceso que aumenta la energía del sistema aun cuando no hay cambio de temperatura. El ΔE no es cero para el proceso. **19.21** (a) A temperatura constante, $\Delta S = q_{rev}/T$, donde q_{rev} es el calor que sería transferido si el proceso fuera reversible. (b) No. ΔS es una función de estado, por lo que es independiente de la trayectoria. **19.23** (a) La entropía aumenta (b) 213 J/K **19.25** (a) En el caso de un proceso espontáneo, la entropía del universo aumenta; en el caso de un proceso reversible, la entropía del universo no cambia. (b) En un proceso reversible, si la entropía del sistema aumenta, la entropía del entorno debe disminuir en la misma cantidad. (c) En un proceso espontáneo, la entropía del universo debe aumentar, por lo que la entropía del entorno debe disminuir en menos de 42 J/K. **19.27** $\Delta S = 0.762$ J/K **19.29** (a) Un aumento en la temperatura produce más microestados disponibles para un sistema. (b) Una disminución en el volumen produce menos microestados disponibles para un sistema. (c) Al pasar de líquido a gas, el número de microestados disponibles aumenta. **19.31** (a) ΔS es positivo. (b) La S del sistema claramente aumenta en 19.9 (b) y (d). **19.33** La S aumenta en (a) y (c); la S disminuye en (b) **19.35** (a) La entropía de una sustancia pura cristalina en el cero absoluto es cero. (b) En el movimiento de traslación la molécula completa se mueve en una sola dirección; en el movimiento de rotación, la molécula rota o gira alrededor de un eje fijo. En el movimiento vibratorio los enlaces internos de la molécula se estiran y se curvan, pero la posición promedio de los átomos no cambia.

19.37



19.39 (a) Ar(g) (b) He(g) a 1.5 atm (c) 1 mol de Ne(g) en 15.0 L (d) $CO_2(g)$ **19.41** (a) $\Delta S < 0$ (b) $\Delta S > 0$ (c) $\Delta S < 0$ (d) $\Delta S > 0$ **19.43** (a) $C_2H_6(g)$ (b) $CO_2(g)$ **19.45** (a) Sc(s), 34.6 J/mol-K; Sc(g), 174.7 J/mol-K. En general, la fase gaseosa de una sustancia tiene una $S°$ más grande que la fase sólida, debido al mayor volumen y libertad de movimiento de las moléculas. (b) $NH_3(g)$, 192.5 J/mol-K; $NH_3(ac)$, 111.3 J/mol-K. Las moléculas de la fase gaseosa tienen mayor libertad de movimiento que las moléculas en disolución. (c) 1 mol de $P_4(g)$, 280 J/K; 2 mol de $P_2(g)$, 2(218.1) = 436.2 J/K. Más partículas tienen una energía de movimiento más grande (más microestados disponibles). (d) C (diamante), 2.43 J/mol-K; C (grafito), 5.69 J/mol-K. La entropía interna del grafito es mayor debido a que hay libertad de movimiento de traslación entre láminas planas de átomos de C, mientras que hay muy poca libertad dentro de la red covalente del diamante. **19.47** En el caso de los elementos con estructuras similares, entre más pesados son los átomos, menores son las frecuencias de vibración a una temperatura dada. Esto significa que pueden lograrse más vibraciones a una temperatura en particular, lo que da como resultado una mayor entropía absoluta para los elementos más pesados. **19.49** (a) $\Delta S° = -120.5$ J/K. El $\Delta S°$ es negativo debido a que hay menos moles de gas en los productos. (b) $\Delta S° = +176.6$ J/K. El $\Delta S°$ es positivo debido a que hay más moles de gas en los productos. (c) $\Delta S° = +152.39$ J/K. El $\Delta S°$ es positivo debido a que el producto contiene más partículas totales y más moles de gas. (d) $\Delta S° = +92.3$ J/K. El $\Delta S°$ es positivo debido a que hay más moles de gas en los productos. **19.51** (a) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (b) Si ΔG es positivo, el proceso no es espontáneo, pero el proceso inverso es espontáneo. (c) No hay relación entre ΔG y la velocidad de reacción. **19.53** (a) Exotérmico (b) El $\Delta S°$ es negativo; la reacción ocasiona una disminución en el desorden. (c) $\Delta G° = -9.9$ kJ (d) Si todos los reactivos y productos están presentes en sus estados estándar, la reacción es espontánea en la dirección directa a esta temperatura. **19.55** (a) $\Delta H° = -537.22$ kJ, $\Delta S° = 13.7$ J/K, $\Delta G° = -541.40$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -541.31$ kJ (b) $\Delta H° = -106.7$ kJ, $\Delta S° = -142.2$ J/K, $\Delta G° = -64.0$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -64.3$ kJ (c) $\Delta H° = -508.3$ kJ, $\Delta S° = -178$ J/K, $\Delta G° = -465.8$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -455.1$ kJ. La discrepancia en los valores de $\Delta G°$ se debe a incertidumbres experimentales de los datos termodinámicos tabulados. (d) $\Delta H° = -165.9$ kJ, $\Delta S° = 1.4$ J/K, $\Delta G° = -166.2$ kJ, $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -166.3$ kJ **19.57** (a) $\Delta G° = -140.0$ kJ, espontánea (b) $\Delta G° = +104.70$ kJ, no espontánea (c) $\Delta G° = +146$ kJ, no espontánea (d) $\Delta G° = -156.7$ kJ, espontánea **19.59** (a) $C_6H_{12}(l)$ +

$9\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$ (b) Como $\Delta S°$ es negativo, $\Delta G°$ es menos negativo que $\Delta H°$. **19.61** (a) La reacción directa es espontánea a bajas temperaturas, pero se vuelve no espontánea a temperaturas elevadas. (b) La reacción no es espontánea en la dirección directa a todas las temperaturas. (c) La reacción directa no es espontánea a bajas temperaturas, pero se vuelve espontánea a altas temperaturas. **19.63** $\Delta S > +76.7$ J/K **19.65** (a) $T = 330$ K (b) no espontánea **19.67** (a) $\Delta H° = 155.7$ kJ, $\Delta S° = 171.4$ J/K. Como $\Delta S°$ es positivo, $\Delta G°$ se vuelve más negativo con un aumento de temperatura. (b) $\Delta G° = 19$ kJ. La reacción no es espontánea bajo condiciones estándar a 800 K (c) $\Delta G° = -15.7$ kJ. La reacción es espontánea bajo condiciones estándar a 1000 K. **19.69** (a) $T_b = 79$ °C (b) A partir del *Handbook of Chemistry and Physics*, edición 74, la $T_b = 80.1$ °C. Los valores son muy parecidos; la pequeña diferencia se debe a la desviación del comportamiento ideal del $C_6H_6(g)$ y a la incertidumbre experimental en la medida del punto de ebullición y en los datos termodinámicos. **19.71** (a) $C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + H_2O(l)$ (b) -1299.5 kJ de calor producido/mol C_2H_2 quemado (c) $w_{máx} = -1235.1$ kJ/mol C_2H_2 **19.73** (a) el ΔG se vuelve más negativo. (b) el ΔG se vuelve más positivo. (c) El ΔG se vuelve más positivo. **19.75** (a) $\Delta G° = -5.40$ kJ (b) $\Delta G = 0.30$ kJ **19.77** (a) $\Delta G° = -16.77$ kJ, $K = 870$ (b) $\Delta G° = 8.0$ kJ, $K = 0.04$ (c) $\Delta G° = -497.9$ kJ, $K = 2 \times 10^{87}$ **19.79** $\Delta H° = 269.3$ kJ, $\Delta S° = 0.1719$ kJ/K (a) $P_{CO_2} = 6.0 \times 10^{-39}$ atm (b) $P_{CO_2} = 1.6 \times 10^{-4}$ atm **19.81** (a) $HNO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + NO_2^-(ac)$ (b) $\Delta G° = 19.1$ kJ (c) $G = 0$ en el equilibrio (d) $\Delta G = -2.72$ kJ **19.84** (a) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (b) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ (c) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (d) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ (e) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ **19.88** (a) Para los tres componentes listados, hay menos moles de productos gaseosos que reactivos en la reacción de formación, por lo que esperamos que $\Delta S_f°$ sea negativo. Si $\Delta G_f° = \Delta H_f° - T\Delta S_f°$ y $\Delta S_f°$ es negativo, $-T\Delta S_f°$ es positivo y $\Delta G_f°$ es más positivo que $\Delta H_f°$. **19.92** (a) $K = 4 \times 10^{15}$ (b) Un aumento en la temperatura disminuirá la fracción molar de CH_3COOH en el equilibrio. Es necesario utilizar temperaturas elevadas para aumentar la velocidad de la reacción. (c) $K = 1$ a 836 K o 563 °C. **19.96** (a) $\Delta G = 8.77$ kJ (b) $w_{min} = 8.77$ kJ. En la práctica, una cantidad mayor que la cantidad mínima de trabajo es necesaria. **19.100** (a) Acetona, $\Delta S°_{vap} = 88.4$ J/mol-K; éter dimetílico, $\Delta S°_{vap} = 86.6$ J/mol-K; etanol, $\Delta S°_{vap} = 110$ J/mol-K; octano, $\Delta S°_{vap} = 86.3$ J/mol-K; piridina, $\Delta S°_{vap} = 90.4$ J/mol-K. El etanol no obedece la regla de Trouton. (b) Los enlaces por puente de hidrógeno (en el etanol y otros líquidos) originan más orden en el estado líquido y un mayor aumento de lo normal en la entropía durante la evaporación. Quizá los líquidos que experimentan enlaces por puente de hidrógeno son excepciones a la regla de Trouton. (c) Debido a las fuertes interacciones de los enlaces por puente de hidrógeno, es probable que el agua no obedezca la regla de Trouton. $\Delta S°_{vap} = 109.0$ J/mol-K. (d) ΔH_{vap} para el $C_6H_5Cl \approx 36$ kJ/mol **19.103** (a) S aumenta (b) S disminuye (c) S aumenta (d) S disminuye **19.106** (a) Para cualquier presión total dada, la condición de igual número de moles de los dos gases puede lograrse a cierta temperatura. Para presiones individuales del gas de 1 atm y una presión total de 2 atm, la mezcla está en equilibrio a 328.5 K o 55.5 °C. (b) 333.0 K o 60 °C (c) 374.2 K o 101.2 °C (d) La reacción es endotérmica, por lo que un aumento en el valor de K como se calculó en los incisos (a)–(c) debe ser acompañado por un aumento en la T.

Capítulo 20

20.1 De acuerdo con la reacción ácido-base de Brønsted-Lowry, el H^+ es transferido del ácido a la base. En una reacción redox, uno o más electrones son transferidos del reductor al oxidante. Entre más grande es la tendencia de un ácido a donar H^+, menor es la tendencia de su base conjugada a aceptar H^+. Entre más fuerte es el ácido, más débil es su base conjugada. Asimismo, entre mayor es la tendencia de un especie reducida a donar electrones, menor es la tendencia de la especie oxidada correspondiente a acepar electrones. Entre más fuerte es el agente reductor, más débil es el agente oxidante correspondiente. **20.4** (a) Agregar 1 M $A^{2+}(ac)$ al vaso de precipitados con el electrodo A(s). Agregar 1 M $B^{2+}(ac)$ al vaso de precipitados con el electrodo B(s). Agregar un puente de sal para permitir el flujo de iones de un compartimiento al otro. (b) El electrodo A funciona como el cátodo. (c) Los electrones fluyen a través del circuito externo desde el ánodo hasta el cátodo, desde B hasta A en esta celda. (d) $E°_{cel} = 1.00$ V **20.7** (a) La línea 3 (b) $E_{red} = E°_{red} = 0.80$ V **20.11** (a) La *oxidación* es la pérdida de electrones. (b) Los electrones aparecen del lado de los productos (lado derecho). (c) El *oxidante* es el reactivo que se reduce. (d) Un *agente oxidante* es la sustancia que promueve la oxidación; es el oxidante. **20.13** (a) Verdadera (b) falsa (c) verdadera **20.15** (a) I, +5 a 0; C, +2 a +4 (b) Hg, +2 a 0; N, −2 a 0 (c) N, +5 a +2; S, −2 a 0 (d) Cl, +4 a +3; O, −1 a 0 **20.17** (a) $TiCl_4(g) + 2\,Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2\,MgCl_2(l)$ (b) $Mg(l)$ se oxida; $TiCl_4(g)$ se reduce. (c) $Mg(l)$ es el reductor; $TiCl_4(g)$ es el oxidante. **20.19** (a) $Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac) + 2e^-$, oxidación (b) $TiO_2(s) + 4\,H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Ti^{2+}(ac) + 2\,H_2O(l)$, reducción (c) $ClO_3^-(ac) + 6\,H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + 3\,H_2O(l)$, reducción (d) $N_2(g) + 8\,H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2\,NH_4^+(ac)$, reducción (e) $4\,OH^-(ac) \longrightarrow O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4e^-$, oxidación (f) $SO_3^{2-}(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow SO_4^{2-}(ac) + H_2O(l) + 2e^-$, oxidación (g) $N_2(g) + 6\,H_2O(l) + 6e^- \longrightarrow 2\,NH_3(g) + 6\,OH^-(ac)$, reducción

20.21 (a) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + I^-(ac) + 8\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + IO_3^-(ac) + 4\,H_2O(l)$; agente oxidante, $Cr_2O_7^{2-}$; agente reductor, I^- (b) $4\,MnO_4^-(ac) + 5\,CH_3(ac) + 12\,H^+(ac) \longrightarrow 4\,Mn^{2+}(ac) + 5\,HCO_2H(ac) + 11\,H_2O(l)$; agente oxidante, MnO_4^-; agente reductor, CH_3OH (c) $I_2(s) + 5\,OCl^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,IO_3^-(ac) + 5\,Cl^-(ac) + 2\,H^+(ac)$; agente oxidante, OCl^-; agente reductor, I_2 (d) $As_2O_3(s) + 2\,NO_3^-(ac) + 2\,H_2O(l) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,H_3AsO_4(ac) + N_2O_3(ac)$; agente oxidante, NO_3^-; agente reductor, As_2O_3 (e) $2\,MnO_4^-(ac) + Br^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,MnO_2(s) + BrO_3^-(ac) + 2\,OH^-(ac)$; agente oxidante, MnO_4^-; agente reductor, Br^- (f) $Pb(OH)_4^{2-}(ac) + ClO^-(ac) \longrightarrow PbO_2(s) + Cl^-(ac) + 2\,OH^-(ac) + H_2O(l)$; agente oxidante, ClO^-; agente reductor, $Pb(OH)_4^{2-}$ **20.23** (a) La reacción $Cu^{2+}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac)$ ocurre en ambas figuras. En la figura 20.3 los reactivos están en contacto, mientras que en la figura 20.4 la media reacción de oxidación y la media reacción de reducción ocurren en compartimientos separados. En la figura 20.3 el flujo de electrones no puede aislarse o utilizarse; en la figura 20.4 la corriente eléctrica es aislada y fluye a través del voltímetro. (b) Los cationes Na^+ son mezclados en el compartimiento del cátodo para mantener el balance de carga conforme se eliminan los iones Cu^{2+}. **20.25** (a) El Fe(s) se oxida, el $Ag^+(ac)$ se reduce. (b) $Ag^+(ac) + 1e^- \longrightarrow Ag(s)$; $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^-$ (c) El Fe(s) es el ánodo, el Ag(s) es el cátodo. (d) El Fe(s) es negativo; el Ag(s) es positivo, (e) Los electrones fluyen desde el electrodo (−) de Fe hasta el electrodo (+). (f) Los cationes migran hacia el cátodo Ag(s); los aniones migran hacia el ánodo Fe(s). **20.27** La *fuerza electromotriz*, fem, es la diferencia de energía potencial entre un electrón en el ánodo y un electrón en el cátodo de una celda voltaica. (b) Un *volt* es la diferencia de energía potencial requerida para impartir 1 J de energía a una carga de 1 coulomb. (c) El *potencial de celda*, E_{cel}, es la fem de una celda electroquímica. **20.29** (a) $2\,H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ (b) Un electrodo de hidrógeno *estándar* EHE, tiene componentes que están en condiciones

estándar, $H^+(ac)$ 1 *M* y $H_2(g)$ a 1 atm. (c) La laminilla de platino en el EHE sirve como un portador de electrones inerte y como una superficie de reacción sólida. **20.31** (a) Un *potencial de reducción estándar* es el potencial relativo de una media reacción de reducción, medido en condiciones estándar. (b) $E^\circ_{red} = 0$ **20.33** (a) $Cr^{2+}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + e^-$; $Tl^{3+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Tl^+(ac)$ (b) $E^\circ_{red} = 0.78$ V
(c)

20.35 (a) $E^\circ = 0.823$ V (b) $E^\circ = 1.89$ V (c) $E^\circ = 1.211$ V (d) $E^\circ = 1.21$ V **20.37** (a) $3\,Ag^+(ac) + Cr(s) \longrightarrow 3\,Ag(s) + Cr^{3+}(ac)$, $E^\circ = 1.54$ V (b) Dos de las combinaciones tienen valores de E° esencialmente iguales: $2\,Ag^+(ac) + Cu(s) \longrightarrow 2\,Ag(s) + Cu^{2+}(ac)$, $E^\circ = 0.462$ V; $3\,Ni^{2+}(ac) + 2\,Cr(s) \longrightarrow 3\,Ni(s) + 2\,Cr^{3+}(ac)$, $E^\circ = 0.46$ V **20.39** (a) Ánodo, Sn(*s*); cátodo, Cu(*s*). (b) El electrodo de cobre gana masa conforme el Cu se recubre y el electrodo de estaño pierde masa conforme se oxida el Sn. (c) $Cu^{2+}(ac) + Sn(s) \longrightarrow Cu(s) + Sn^{2+}(ac)$. (d) $E^\circ = 0.473$ V. **20.41** (a) $Cl_2(g)$ (b) $Ni^{2+}(ac)$ (c) $BrO_3^-(ac)$ (d) $O_3(g)$ **20.43** (a) $Cl_2(ac)$, oxidante fuerte (b) $MnO_4^-(ac)$, ácido, oxidante fuerte (c) Ba(*s*) reductor fuerte (d) Zn(*s*), reductor **20.45** (a) $Cu^{2+}(ac) < O_2(g) < Cr_2O_7^{2-}(ac) < Cl_2(g) < H_2O_2(ac)$ (b) $H_2O_2(ac) < I^-(ac) < Sn^{2+}(ac) < Zn(s) < Al(s)$ **20.47** Al y $H_2C_2O_4$ **20.49** (a) $2\,Fe^{2+}(ac) + S_2O_6^{2-}(ac) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2SO_3(ac)$; $2\,Fe^{2+}(ac) + N_2O(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(ac) + N_2(g) + H_2O(l)$; $Fe^{2+}(ac) + VO_2^+(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + VO^{2+}(ac) + H_2O(l)$ (b) $E^\circ = -0.17$ V, $\Delta G^\circ = 33$ kJ; $E^\circ = -2.54$ V, $\Delta G^\circ = 4.90 \times 10^2$ kJ; $E^\circ = 0.23$ V, $\Delta G^\circ = -22$ kJ (c) $K = 1.8 \times 10^{-6} = 10^{-6}$; $K = 1.2 \times 10^{-86} = 10^{-86}$; $K = 7.8 \times 10^3 = 8 \times 10^3$ **20.51** $\Delta G^\circ = 21.8$ kJ, $E^\circ_{cel} = -0.113$ V **20.53** (a) $E^\circ = 0.16$ V, $K = 2.54 \times 10^5 = 3 \times 10^5$ (b) $E^\circ = 0.277$ V, $K = 2.3 \times 10^9$ (c) $E^\circ = 0.45$ V, $K = 1.5 \times 10^{75} = 10^{75}$ **20.55** (a) $K = 9.8 \times 10^2$ (b) $K = 9.5 \times 10^5$ (c) $K = 9.3 \times 10^8$ **20.57** (a) La ecuación de Nernst es aplicable cuando los componentes de una celda electroquímica no están en condiciones estándar. (b) $Q = 1$ (c) Q disminuye y E aumenta **20.59** (a) E disminuye (b) E disminuye (c) E disminuye (d) no hay efecto **20.61** (a) $E^\circ = 0.48$ V (b) $E = 0.53$ V (c) $E = 0.46$ V **20.63** (a) $E^\circ = 0.46$ V (b) $E = 0.37$ V **20.65** (a) El compartimiento con $[Zn^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2}$ *M* es el ánodo. (b) $E^\circ = 0$ (c) $E = 0.0668$ V (d) En el compartimiento del ánodo $[Zn^{2+}]$ aumenta; en el compartimiento del cátodo $[Zn^{2+}]$ disminuye **20.67** $E^\circ = 0.763$ V, pH = 1.6 **20.69** (a) La fem de una batería disminuye conforme se utiliza. Las concentraciones de los productos aumentan y las concentraciones de los reactivos disminuyen, ocasionando que Q aumente y E_{cel} disminuya. (b) Una batería de tamaño D contiene más reactivos que una de tamaño AA, lo que permite que la D proporcione energía durante un periodo más largo. **20.71** 464 g PbO_2 **20.73** (a) El ánodo (b) $E^\circ = 3.50$ V (c) La fem de la batería, 3.5 V, es exactamente el potencial de celda estándar calculado en el inciso (b). (d) En condiciones ambientales, $E \approx E^\circ$, por lo que $\log Q \approx 1$. Suponiendo que el valor de E° es relativamente constante con la temperatura, el valor del segundo término de la ecuación de Nernst es aproximadamente cero a 37 °C, y $E \approx 3.5$ V. **20.75** (a) La fem de celda tendrá un valor más pequeño. (b) La batería de NiMH utiliza una aleación como $ZrNi_2$ como el material del ánodo. Esto elimina los problemas de uso y de desecho asociados con el Cd, un metal pesado tóxico. **20.77** La ventaja principal de una celda de combustible es que el combustible continuamente se abastece, de tal forma que puede producir corriente eléctrica por un tiempo limitado sólo mediante la cantidad de combustible disponible. En el caso de la celda de combustible hidrógeno-oxígeno, esto también es una desventaja, ya que el hidrógeno volátil y explosivo debe adquirirse y almacenarse. Las baterías alcalinas son prácticas, pero tienen una vida corta, y la eliminación de sus sólidos de zinc y manganeso es más problemático que la eliminación del agua producida por la celda de combustible hidrógeno-oxígeno. **20.79** (a) ánodo: $Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^-$; cátodo: $O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$ (b) $2\,Fe^{2+}(ac) + 3\,H_2O(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O(s) + 6\,H^+(ac) + 2e^-$; $O_2(g) + 4\,H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$ **20.81** (a) El Mg se conoce como un "ánodo de sacrificio" debido a que tiene una E°_{red} más negativa que la tubería metálica y se oxida preferentemente cuando los dos se conectan. Se sacrifica para preservar la tubería. (b) La E°_{red} para el Mg^{2+} es −2.37 V, más negativa que la de la mayoría de los metales presentes en tuberías, incluido el Fe y el Zn. **20.83** En condiciones ácidas, la oxidación por aire (O_2) del Zn(*s*), 1.99 V, Fe(*s*), 1.67 V y Cu(*s*), 0.893 V, son espontáneas. Cuando los tres metales están en contacto, el Zn actuará como un ánodo de sacrificio tanto para el Fe como para el Cu, pero después de que el Zn se agote, el Fe se oxidará (corroído). **20.85** (a) La *electrólisis* es un proceso electroquímico impulsado por una fuente externa de energía. (b) Por definición, las reacciones de electrólisis no son espontáneas. (c) $2\,Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ **20.87** (a) 236 g Cr(*s*) (b) 2.51 A **20.89** $w_{máx} = -8.19 \times 10^4$ J **20.91** (a) 4.0×10^5 g Li (b) 0.24 kWh/mol Li **20.93** (a) $2\,Ni^+(ac) \longrightarrow Ni(s) + Ni^{2+}(ac)$ (b) $3\,MnO_4^{2-}(ac) + 4\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,MnO_4^-(ac) + MnO_2(s) + 2\,H_2O(l)$ (c) $3\,H_2SO_3(ac) \longrightarrow S(s) + 2\,HSO_4^-(ac) + 2\,H^+(ac) + H_2O(l)$ (d) $Cl_2(ac) + 2\,OH^-(ac) \longrightarrow Cl^-(ac) + ClO^-(ac) + H_2O(l)$ **20.96** (a) $E^\circ = 0.672$ V, espontánea (b) $E^\circ = -0.82$ V, no espontánea (c) $E^\circ = 0.93$ V, espontánea (d) $E^\circ = 0.183$ V, espontánea **20.99** (a) $E^\circ = 1.08$ V (b) la $[Ni^{2+}]$ aumenta conforme funciona la celda. (c) inicial $[Ag^+] = 0.474 = 0.5$ *M* **20.102** $K = 1.6 \times 10^6$ **20.105** El casco del barco debe hacerse negativo. El barco, como un "electrodo" de carga negativa, se vuelve el sitio de la reducción, en lugar de la oxidación, en un proceso electrolítico. **20.107** (a) 6.4×10^6 C (b) 6.4×10^5 amp (c) 16 kWh **20.110** Una batería es una celda voltaica en la cual el compartimiento del cátodo contienen la terminal positiva de la batería. En las baterías alcalinas, se produce $OH^-(ac)$ en el cátodo. El alambre que vuelve rosa al indicador está en contacto con $OH^-(ac)$, por lo que el alambre de la derecha está conectado a la terminal positiva de la batería. **20.113** (a) El potencial de oxidación de A es igual en magnitud, pero de signo opuesto al potencial de reducción de A^+. (b) El Li(*s*) tiene el potencial de oxidación más elevado, el Au(*s*) el más bajo. (c) La relación es razonable debido a que tanto el potencial de oxidación como la energía de ionización describen la eliminación de electrones de una sustancia. La energía de ionización es una propiedad de los átomos o iones en fase gaseosa, mientras que el potencial de oxidación es una propiedad del material en bruto.

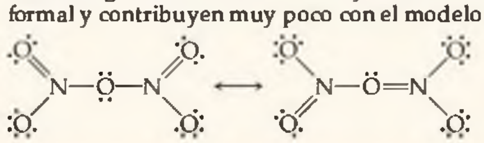
20.115 (a) $E° = 0.028$ V (b) ánodo: $Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + 1e^-$; cátodo: $Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$ (c) $\Delta S° = 148.5$ J. Como el $\Delta S°$ es positivo, el $\Delta G°$ se volverá más negativo y la $E°$ se volverá más positiva conforme aumente la temperatura. **20.118** K_{ps} para AgSCN es 1×10^{12}.

Capítulo 21

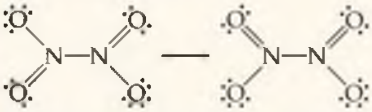
21.1 (a) ${}^{24}Ne$; fuera; reducir la relación neutrones a protones por medio de la desintegración β (b) ${}^{32}Cl$; fuera; aumentar la relación neutrones a protones por medio de la emisión de positrones o captura del electrón del orbital (c) ${}^{108}Sn$; fuera; aumentar la relación neutrones a protones por medio de la emisión de positrones o captura del electrón del orbital (d) ${}^{216}Po$; fuera; núcleos con $Z \geq 84$ por lo general por desintegración vía emisiones α. **21.4** (a) 7 min (b) 0.1 min^{-1} (c) 30% (3/10) de la muestra permanece después de 12 min. (d) ${}^{98}_{41}Nb$ **21.7** (a) 25 protones, 30 neutrones (b) 80 protones, 121 neutrones (c) 19 protones, 20 neutrones **21.9** (a) ${}^{1}_{0}n$ (b) ${}^{4}_{2}He$ o ${}^{4}_{2}\alpha$ (c) ${}^{0}_{0}\gamma$ **21.11** (a) ${}^{90}_{37}Rb \longrightarrow {}^{90}_{38}Sr + {}^{0}_{-1}e$ (b) ${}^{72}_{34}Se + {}^{0}_{-1}e$ (electrón del orbital) $\longrightarrow {}^{72}_{33}As$ (c) ${}^{76}_{36}Kr \longrightarrow {}^{76}_{35}Br + {}^{0}_{1}e$ (d) ${}^{226}_{88}Ra \longrightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$ **21.13** (a) ${}^{211}_{82}Pb \longrightarrow {}^{211}_{83}Bi + {}^{0}_{-1}\beta$ (b) ${}^{58}_{25}Mn \longrightarrow {}^{58}_{24}Cr + {}^{0}_{1}e$ (c) ${}^{179}_{74}W + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{179}_{73}Ta$ (d) ${}^{230}_{90}Th \longrightarrow {}^{266}_{88}Ra + {}^{4}_{2}He$ **21.15** 7 emisiones alfa, 4 emisiones beta **21.17** (a) Emisión de positrones (en el caso de números atómicos bajos, la emisión de positrones es más común que la captura de electrones) (b) emisiones beta (c) emisiones beta (d) emisiones beta **21.19** (a) Estable: ${}^{39}_{19}K$, 20 neutrones es un número mágico (b) estable: ${}^{209}_{83}Bi$, 126 neutrones es un número mágico (c) estable: ${}^{58}_{28}Ni$ número par de protones, número par de neutrones es más probable que sea estable; ${}^{65}_{28}Ni$ tiene una relación elevada neutrón/protón **21.21** (a) ${}^{4}_{2}He$ (c) ${}^{40}_{20}Ca$ (e) ${}^{126}_{82}Pb$ **21.23** La partícula alfa, ${}^{4}_{2}He$, tiene un número mágico tanto de protones como de neutrones, aunque el protón es un protón impar, el neutrón es par. La alfa es una partícula emitida muy estable, lo que hace a la emisión alfa un proceso favorable. El protón no es una partícula emitida estable y su formación no favorece la emisión de protones como un proceso. **21.25** Los protones y las partículas alfa tienen cargas positivas y deben moverse muy rápido para superar las fuerzas electrostáticas que los repelerían del núcleo objetivo. Los neutrones son eléctricamente neutros y no son repelidos por el núcleo. **21.27** (a) ${}^{252}_{98}Cf + {}^{10}_{5}B \longrightarrow 3\,{}^{1}_{0}n + {}^{259}_{103}Lr$ (b) ${}^{2}_{1}H + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{1}H$ (c) ${}^{1}_{1}H + {}^{11}_{5}B \longrightarrow 3\,{}^{4}_{2}He$ (d) ${}^{122}_{53}I \longrightarrow {}^{122}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}e$ (e) ${}^{59}_{26}Fe \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{59}_{27}Co$ **21.29** (a) ${}^{238}_{92}U + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{241}_{94}Pu + {}^{1}_{0}n$ (b) ${}^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$ (c) ${}^{56}_{26}Fe + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{60}_{29}Cu + {}^{0}_{-1}e$ **21.31** (a) Verdadera. La constante de velocidad de desintegración y la vida media tienen una relación inversa. (b) Falsa. Si X no es radiactivo, su vida media es prácticamente infinita. (c) Verdadera. Los cambios en la cantidad de A serían sustanciales y cuantificables en un periodo de 40 años, mientras que los cambios en la cantidad de X serían muy pequeños y difíciles de detectar. **21.33** Quedan 28.1 mg de tritio después de 12.3 años, 0.201 mg después de 100 años **21.35** (a) La fuente debe sustituirse después de 2.18 años o 26.2 meses; esto corresponde a agosto de 2008. (b) El cobalto-60 parcialmente desintegrado puede reunirse en un material absorbedor de emisiones gama como el plomo y almacenarse en instalaciones seguras y alejadas hasta que ya no sea activo. **21.37** (a) 4.1×10^{-11} g ${}^{226}_{88}Ra$ se desintegra en 5.0 min, se emiten 1.1×10^{11} partículas alfa (b) 10 mCi **21.39** $k = 1.21 \times 10^{-4}$ $años^{-1}$; $t = 4.3 \times 10^3$ años **21.41** $k = 5.46 \times 10^{-10}$ $años^{-1}$; $t = 3.0 \times 10^9$ años **21.43** $\Delta m = 9.474 \times 10^{-9}$ g por mol de Fe_2O_3 **21.45** $\Delta m = 0.2414960$ uma, $\Delta E = 3.604129 \times 10^{-11}$ J/${}^{27}Al$ núcleos requeridos, 8.044234×10^{13} J/100 g ${}^{27}Al$ **21.47** (a) defecto de masa = 0.098940 uma, energía de enlace/nucleón = 1.2305×10^{-12} J (b) defecto de masa = 0.340423 uma, energía de enlace/nucleón = 1.37312×10^{-12} J (c) defecto de masa = 0.949189 uma, energía de enlace/nucleón = 1.37533×10^{-12} J **21.49** (a) 1.71×10^5 kg/d (b) 2.1×10^8 g ${}^{235}U$ **21.51** (a) ${}^{59}Co$; éste tiene la energía de enlace más grande por nucleón y la energía de enlace eleva el defecto de masa. **21.53** (a) El NaI es una buena fuente de yodo ya que éste representa un gran porcentaje de su masa; se disocia por completo en iones en disolución acuosa y el yodo en la forma $I^-(ac)$ es móvil y se puede absorber de inmediato. (b) Un contador Geiger colocado cerca de la tiroides justo después de ingerir la disolución registrará un punto de partida y posteriormente aumentará la señal hasta que la concentración de yodo en la tiroides alcance un máximo. Con el tiempo el yodo-131 se desintegra y la señal disminuye. (c) El yodo radiactivo se desintegrará al 0.01% de su cantidad original aproximadamente en 82 días. **21.55** (a) En una reacción de fisión en cadena, un neutrón inicia una transformación nuclear que produce más de un neutrón. Los neutrones producidos inician más transformaciones, de tal forma que la reacción es autosuficiente. (b) La masa crítica es la masa de material fisionable necesario para mantener una reacción en cadena, de tal forma que un neutrón producido es efectivo para iniciar una nueva transformación. **21.57** (a) ${}^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + 4\,{}^{1}_{0}n$ (b) ${}^{233}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{133}_{51}Sb + {}^{98}_{41}Nb + 3\,{}^{1}_{0}n$ **21.59** (a) Se necesita una temperatura muy elevada para superar las repulsiones de carga electrostáticas entre los núcleos y que puedan juntarse para reaccionar. (b) El sol no es sólido. Ningún elemento o compuesto es sólido a temperaturas entre 1,000,000 y 10,000,000 K. **21.61** Abstracción de hidrógeno: $RCOOH + \cdot OH \longrightarrow RCOO\cdot + H_2O$; desprotonación: $RCOOH + OH^- \longrightarrow RCOO^- + H_2O$. El radical hidroxilo es más tóxico para los sistemas vivos, ya que produce otros radicales cuando reacciona con moléculas del organismo. Por otra parte, el ion hidróxido, OH^-, será neutralizado con facilidad en el ambiente celular amortiguado. Las reacciones ácido-base del OH^- por lo general son menos dañinas para el organismo que la cadena de reacciones redox iniciadas por el radical $\cdot OH$. **21.63** (a) 5.3×10^8 des/s, 5.3×10^8 Bq (b) 6.1×10^2 mrad, 6.1×10^{-3} Gy (c) 5.8×10^3 mrem, 5.8×10^{-2} Sv **21.65** ${}^{210}_{82}Pb$ **21.69** (a) ${}^{6}_{3}Li \longrightarrow {}^{58}_{28}Ni + {}^{62}_{31}Ga$ (b) ${}^{40}_{20}Ca + {}^{248}_{96}Cm \longrightarrow {}^{147}_{62}Sm + {}^{141}_{54}Xe$ (c) ${}^{88}_{38}Sr + {}^{84}_{36}Kr \longrightarrow {}^{116}_{46}Pd + {}^{56}_{28}Ni$ (d) ${}^{40}_{20}Ca + {}^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{70}_{30}Zn + 4\,{}^{1}_{0}n + 2\,{}^{102}_{41}Nb$ **21.73** El enlace C—OH del ácido y el enlace O—H del alcohol se rompen en esta reacción. Al inicio, el ${}^{18}O$ está presente en el grupo C—${}^{18}OH$ del alcohol. Para que el ${}^{18}O$ termine en el éster, el enlace ${}^{18}O$—H del alcohol debe romperse. Esto requiere que el enlace C—OH del ácido también se rompa. El O no etiquetado del ácido termina en el H_2O que se produce. **21.75** ${}^{7}Be$, 8.612×10^{-13} J/nucleón; ${}^{9}Be$, 1.035×10^{-12} J/nucleón ${}^{10}Be$: 1.042×10^{-12} J/nucleón. Las energías de enlace/nucleón para el ${}^{9}Be$ y el ${}^{10}Be$ son muy similares; la del ${}^{10}Be$ es ligeramente más grande. **21.81** 1.4×10^4 kg C_8H_{18}

Capítulo 22

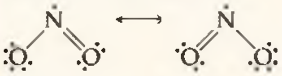
22.2 (a) Ácido-base (Brønsted) (b) De izquierda a derecha en la reacción, las cargas son: 0, 0, 1+, 1− (c) $NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$ **22.5** (a) N_2O_5. Las estructuras de resonancia diferentes a las que se muestran son factibles. Aquellas con enlaces dobles con el oxígeno central no disminuyen al mínimo la carga formal y contribuyen muy poco con el modelo de enlace neto.



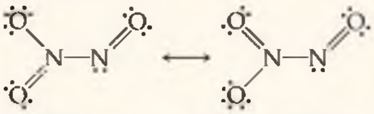
(b) N_2O_4. Las estructuras de resonancia diferentes a las que aparecen son factibles.



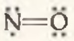
(c) NO_2. Colocamos el electrón impar sobre el N por cuestiones de electronegatividad.



(d) N_2O_3.



(e) NO. Colocamos el electrón impar sobre el N por cuestiones de electronegatividad.

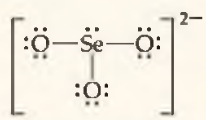


(f) N_2O. La estructura de la derecha no disminuye al mínimo la carga formal y contribuye muy poco al modelo de enlace neto.

:N≡N—Ö: ⟷ :N̈=N=Ö: ⟷ :N̈—N≡O:

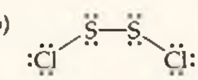
22.8 Sólo la energía de ionización coincide con la tendencia. La electronegatividad varía de manera uniforme y no hay un valor para el Ar. Tanto el radio atómico como el punto de fusión varían en la dirección opuesta a la que muestra el diagrama. Las entalpías del enlace sencillo X — X no muestran una tendencia consistente y no debe haber valor alguno para el Ar. **22.11** Metales: (b) Sr, (c) Mn, (e) Rh; no metales: (a) P, (d) Se, (f) Kr; metaloides; ninguno. **22.13** (a) O (b) Br (c) Ba (d) O (e) Co **22.15** (a) El N es un átomo central demasiado pequeño para acomodar cinco átomos de flúor y no tiene orbitales *d* disponibles, que pudieran ayudar a alojar más de ocho electrones. (b) El Si no forma enlaces π con facilidad, los cuales son necesarios para satisfacer la regla del octeto para los dos átomos de la molécula. (c) El As tiene una electronegatividad más baja que el N; es decir, cede con más facilidad electrones a un aceptor y se oxida con más facilidad.
22.17 (a) $Mg_3N_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 2\,NH_3(ac) + 3\,Mg(OH)_2(s)$ (b) $2\,C_3H_7OH(l) + 9\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 8\,H_2O(l)$ (c) $MnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} CO(g) + MnO(s)$ o $MnO_2(s) + 2\,C(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,CO(g) + Mn(s)$ o $MnO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} CO_2(g) + Mn(s)$ (d) $AlP(s) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow PH_3(g) + Al(OH)_3(s)$ (e) $Na_2S(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow H_2S(g) + 2\,NaCl(ac)$
22.19 (a) ${}^1_1H$, protio; ${}^2_1H$, deuterio; ${}^3_1H$, tritio (b) en orden de abundancia natural decreciente: protio > deuterio > tritio **22.21** Como otros elementos del grupo 1A, el hidrógeno sólo tiene un electrón de valencia y su número de oxidación más común es +1. **22.23** (a) $Mg(s) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g)$
(b) $C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{1000\,°C} CO(g) + H_2(g)$
(c) $CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow{1100\,°C} CO(g) + 3\,H_2(g)$
22.25 (a) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$
(b) $Fe(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g) + SO_4^{\,2-}(ac)$
(c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,HBr(g)$
(d) $2\,Na(l) + H_2(g) \longrightarrow 2\,NaH(s)$
(e) $PbO(s) + H_2(g) \xrightarrow{\Delta} Pb(s) + H_2O(g)$
22.27 (a) Iónico (b) molecular (c) metálico **22.29** Los combustibles para vehículos producen energía vía reacciones de combustión. La combustión del hidrógeno es muy exotérmica y su único producto, H_2O, no es contaminante. **22.31** El xenón tiene una energía de ionización menor que la del argón; debido a que los electrones de valencia no son muy atraídos por el núcleo, son promovidos con mayor facilidad hacia un estado en el que el átomo puede formar enlaces con el flúor. Además, el Xe es más grande y puede acomodar con más facilidad un octeto expandido de electrones. **22.33** (a) ClO_3^-, +5 (b) HI, −1 (c) ICl_3; I, +3, Cl, −1 (d) NaOCl, +1 (e) $HClO_4$, +7 (f) XeF_4; Xe, +4, F, −1 **22.35** (a) clorato de hierro(III) (b) ácido cloroso (c) hexafluoruro de xenón (d) pentafluoruro de bromo (e) óxido tetrafluoruro de xenón (f) ácido yódico **22.37** (a) Las fuerzas de atracción intermolecular de van der Waals aumentan cuando aumenta el número de electrones en los átomos. (b) El F_2 reacciona con agua. $F_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,HF(g) + O_2(g)$. Es decir, el flúor es un agente oxidante demasiado fuerte para existir en agua. (c) El HF tiene amplios enlaces por puente de hidrógeno. (d) El poder de oxidación está relacionado con la electronegatividad. La electronegatividad y el poder de oxidación disminuyen en el orden dado. **22.39** El anión perclorato, ClO_4^-, debe ser extremadamente estable (casi nada reactivo) en disoluciones acuosas y ambientes aeróbicos. Aunque el cloro se encuentra en un estado de oxidación muy elevado, no se reduce con facilidad debido a que el ion tiene una estructura simétrica estable que lo protege contra las reacciones. **22.41** (a) Como agente oxidante en la fabricación del acero, para blanquear pulpa y papel; en flamas de oxiacetileno; en medicina para apoyar la respiración (b) síntesis de fármacos, lubricantes y otros compuestos orgánicos donde los enlaces C=C se dividen; en tratamiento de aguas. **22.43** (a) $2\,HgO(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,Hg(l) + O_2(g)$
(b) $2\,Cu(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\Delta} 2\,CuO(s) + 4\,NO_2(g) + O_2(g)$
(c) $PbS(s) + 4\,O_3(g) \longrightarrow PbSO_4(s) + 4\,O_2(g)$
(d) $2\,ZnS(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,ZnO(s) + 2\,SO_2(g)$
(e) $2\,K_2O_2(s) + 2\,CO_2(g) \longrightarrow 2\,K_2CO_3(s) + O_2(g)$
22.45 (a) ácido (b) ácido (c) anfótero (d) básico
22.47 (a) H_2SeO_3, +4 (b) $KHSO_3$, +4 (c) H_2Te, −2 (d) CS_2, −2 (e) $CaSO_4$, +6 **22.49** (a) $2\,Fe^{3+}(ac) + H_2S(ac) \longrightarrow 2\,Fe^{2+}(ac) + S(s) + 2\,H^+(ac)$
(b) $Br_2(l) + H_2S(ac) \longrightarrow 2\,Br^-(ac) + S(s) + 2\,H^+(ac)$
(c) $2\,MnO_4^-(ac) + 6\,H^+(ac) + 5\,H_2S(ac) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(ac) + 5\,S(s) + 8\,H_2O(l)$
(d) $2\,NO_3^-(ac) + H_2S(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,NO_2(ac) + S(s) + 2\,H_2O(l)$

22.51 (a)



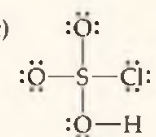
Piramidal trigonal

(b)



Angular (rotación libre alrededor del enlace S−S)

(c)

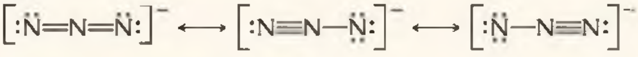


Tetraédrica (alrededor del S)

22.53 (a) $SO_2(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HSO_3^-(ac)$ (b) $ZnS(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + H_2S(g)$
(c) $8\,SO_3^{\,2-}(ac) + S_8(s) \longrightarrow 8\,S_2O_3^{\,2-}(ac)$
(d) $SO_3(ac) + H_2SO_4(l) \longrightarrow H_2S_2O_7(l)$
22.55 (a) $NaNO_2$, +3 (b) NH_3, −3 (c) N_2O, +1 (d) NaCN, −3 (e) HNO_3, +5 (f) NO_2, +4
22.57 (a) :Ö=N̈—Ö—H ⟷ :Ö—N̈=Ö—H

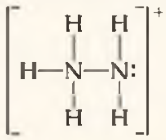
La molécula es angular en torno al oxígeno central y a los átomos de nitrógeno; los cuatro átomos no necesitan ser coplanares. La forma de la derecha no disminuye al mínimo las cargas formales y es menos importante en el modelo real de enlace.

(b)



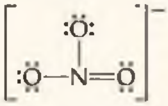
La molécula es lineal.

(c)



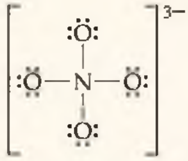
La geometría es tetraédrica alrededor del nitrógeno de la izquierda, piramidal trigonal en torno al de la derecha.

(d)

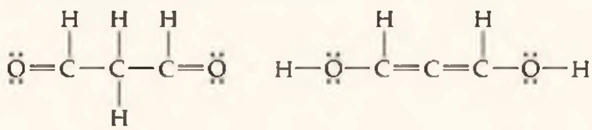


El ion es trigonal plano; tiene tres formas de resonancia equivalentes. **22.59** (a) $Mg_3N_2(s) + 6\,H_2O(l) \longrightarrow 3\,Mg(OH)_2(s) + 2\,NH_3(ac)$ (b) $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$
(c) $N_2O_5(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2\,H^+(ac) + 2\,NO_3^-(ac)$
(d) $NH_3(ac) + H^+(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac)$
(e) $N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$
22.61 (a) $HNO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow NO_3^-(ac) + 2e^-$
(b) $N_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow N_2O(ac) + 2\,H^+(ac) + 2e^-$
22.63 (a) H_3PO_3, +3 (b) $H_4P_2O_7$, +5 (c) $SbCl_3$, +3 (d) Mg_3As_2, +5 (e) P_2O_5, +5 **22.65** (a) El fósforo es un átomo más grande que el nitrógeno y el P tiene orbitales 3*d* energéticamente disponibles, los cuales participan en los enlaces, pero el nitrógeno no. (b) Uno de los tres hidrógenos del H_3PO_2 está unido al oxígeno. Los otros dos están unidos directamente al fósforo y no se ionizan con facilidad. (c) El PH_3 es una base más débil que el H_2O por lo que cualquier intento de añadir un H^+ al PH_3 en presencia de H_2O ocasiona la protonación del H_2O. (d) Debido a los ángulos de enlace demasiado tensos de las moléculas P_4, el fósforo blanco es muy reactivo.
22.67 (a) $2\,Ca_3PO_4(s) + 6\,SiO_2(s) + 10\,C(s) \longrightarrow P_4(g) + 6\,CaSiO_3(l) + 10\,CO(g)$
(b) $PBr_3(l) + 3\,H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3\,HBr(ac)$
(c) $4\,PBr_3(g) + 6\,H_2(g) \longrightarrow P_4 + 12\,HBr(g)$
22.69 (a) HCN (b) $Ni(CO)_4$ (c) $Ba(HCO_3)_2$ (d) CaC_2
22.71 (a) $ZnCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} ZnO(s) + CO_2(g)$
(b) $BaC_2(s) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow Ba^{2+}(ac) + 2\,OH^-(ac) + C_2H_2(g)$
(c) $2\,C_2H_2(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$
(d) $CS_2(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,SO_2(g)$
(e) $Ca(CN)_2(s) + 2\,HBr(ac) \longrightarrow CaBr_2(ac) + 2\,HCN(ac)$
22.73 (a) $2\,CH_4(g) + 2\,NH_3(g) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{800\,°C} 2\,HCN(g) + 6\,H_2O(g)$
(b) $NaHCO_3(s) + H^+(ac) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + Na^+(ac)$
(c) $2\,BaCO_3(s) + O_2(g) + 2\,SO_2(g) \longrightarrow 2\,BaSO_4(s) + 2\,CO_2(g)$
22.75 (a) H_3BO_3, +3 (b) $SiBr_4$, +4 (c) $PbCl_2$, +2
(d) $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, +3 (e) B_2O_3, +3 **22.77** (a) Plomo (b) carbono, silicio y germanio (c) silicio **22.79** (a) Tetraédrica (b) Es probable que el ácido metasilícico adopte la estructura de cadena del silicato de una sola fibra de la figura 22.46 (a). La relación silicio-oxígeno es correcta y hay dos átomos de O en los extremos por cada Si que pueden acomodar los dos átomos de H asociados con cada átomo de Si del ácido. **22.81** (a) El diborano tiene átomos de H que puentean y unen los dos átomos de B. La estructura del etano tiene los átomos de C unidos directamente, sin átomos puente. (b) El B_2H_6 es una molécula deficiente en electrones. Los 6 pares de electrones de valencia están involucrados en la formación de enlaces sigma B—H por lo que la única forma de satisfacer la regla del octeto en el B es tener los átomos de H puente que aparecen en la figura 22.48. (c) El término 'hídrico' indica que los átomos de H del B_2H_6 tienen más de la cantidad usual de densidad electrónica para un átomo de H enlazado de forma covalente.

22.85 $BrO_3^-(ac) + XeF_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow Xe(g) + 2\,HF(ac) + BrO_4^-(ac)$ **22.87** (a) SO_3 (b) Cl_2O_5 (c) N_2O_3 (d) CO_2 (e) P_2O_5 **22.90** (a) PO_4^{3-}, +5; NO_3^-, +5, (b) La estructura de Lewis para el NO_4^{3-} sería:



La carga formal sobre el N es +1 y sobre cada átomo de O es −1. Los cuatro átomos electronegativos de oxígeno atraen densidad electrónica, dejando al nitrógeno con deficiencia. Debido a que el N puede formar un máximo de cuatro enlaces, no puede formar un enlace π con uno o más de los átomos de O para recuperar densidad electrónica, como lo hace el átomo de P en el PO_4^{3-}. Además, la distancia corta N—O originaría un tetraedro muy cerrado de átomos de O sujeto a una repulsión estérica.
22.93 $GeO_2(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Ge(l) + CO_2(g)$
$Ge(l) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow GeCl_4(l)$
$GeCl_4(l) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow GeO_2(s) + 4\,HCl(g)$
$GeO_2(s) + 2\,H_2(g) \longrightarrow Ge(s) + 2\,H_2O(l)$
22.95 (a) $N_2H_4(ac) + 2\,H_2O_2(ac) \longrightarrow N_2(g) + 4\,H_2O(l)$
(b) $SO_2(g) + 2\,OH^-(ac) + 2\,H_2O_2(ac) \longrightarrow SO_4^{2-}(ac) + 2\,H_2O(l)$
(c) $NO_2^-(ac) + H_2O_2(ac) \longrightarrow NO_3^-(ac) + H_2O(l)$
(d) $H_2S(g) + H_2O_2(ac) \longrightarrow S(s) + 2\,H_2O(l)$
(e) $2\,Fe^{2+}(ac) + H_2O_2(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Fe^{3+}(ac) + 2\,H_2O(l)$ **22.97** (a) 88.2 g H_2 (b) 980 L
22.100 [HClO] = 0.036 *M* **22.103** (a)
$SO_2(g) + 2\,H_2S(ac) \longrightarrow 3\,S(s) + 2\,H_2O(l)$ o
$8\,SO_2(g) + 16\,H_2S(ac) \longrightarrow 3\,S_8(s) + 16\,H_2O(l)$ (b) 2.0×10^3 mol = 5.01×10^4 L $H_2S(g)$ (c)
9.5×10^4 g de S = 210 lb de S por tonelada de carbón quemado. **22.106** (a) una red covalente
(b) $MnSi(s) + HF(ac) \longrightarrow SiH_4(g) + MnF_4(s)$. La reducción de Mn(IV) a Mn(II) es poco probable, ya que el F^- es un agente reductor demasiado débil.
22.109 (a) $HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow{P_2O_5} C_3O_2 + 2\,H_2O$ (b) 24 de valencia e^-, 12 pares de e^-
$\ddot{O}=C=C=C=\ddot{O}$
(c) C=O, aproximadamente 1.23 Å; C=C, 1.34 Å o menos. Los enlaces consecutivos C=C requieren orbitales híbridos *sp* sobre el C, por lo que esperamos que los requerimientos de traslape para la formación de este arreglo de enlaces necesiten distancias más pequeñas que las usuales C=C.
(d) Dos productos posibles son:



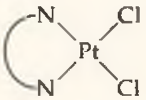
Capítulo 23

23.1 El diagrama indica que la tostación de ZnS es exotérmica. La reacción de tostación, una vez iniciada, aumentará la temperatura del horno. Las características termodinámicas de la reacción no afectan esta velocidad. Aunque la reacción produce calor cuando está en proceso, es probable que se necesite calor para que la reacción de tostación ocurra a una velocidad práctica. **23.3** A mayor intensidad del enlace metal-metal del elemento, mayor magnitud de $\Delta H_f^\circ(g)$. El molibdeno, con orbitales de valencia que están ocupados exactamente a la mitad de su capacidad, tiene una banda de enlace llena y una banda de valencia vacía. Tiene enlaces metal-metal más fuertes

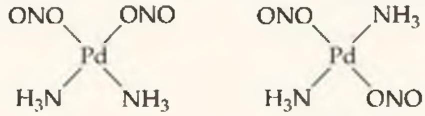
y un $\Delta H_f^\circ(g)$ más grande que el circonio. Los átomos de cadmio tienen orbitales de valencia llenos, bandas de enlace y de valencia llenos y enlaces metal-metal más débiles que el circonio. Tiene un $\Delta H_f^\circ(g)$ más pequeño que el circonio. **23.5** Al movernos de izquierda a derecha en un periodo, la Z_{ef} aumenta. El aumento de la Z_{ef} ocasiona que la energía de ionización y la electronegatividad aumenten, pero que el radio atómico disminuya. La gráfica muestra una disminución general en la magnitud de la propiedad del K al Ge, por lo que dicha propiedad debe ser el radio atómico. **23.7** Hierro: hematita, Fe_2O_3; magnetita, Fe_3O_4. Aluminio: bauxita, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. En las menas, el hierro está presente como el ion 3+ o como los iones 2+ y 3+ como en el caso de la magnetita. El aluminio siempre está presente en el estado de oxidación +3. **23.9** Una mena consiste en un poco del material que queremos (calcopirita, $CuFeS_2$) y mucho de otro material no deseado (ganga). **23.11** (a) $Cr_2O_3(s) + 6\,Na(l) \longrightarrow 2\,Cr(s) + 3\,Na_2O(s)$
(b) $PbCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} PbO(s) + CO_2(g)$
(c) $2\,CdS(s) + 3\,O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,CdO(s) + 2\,SO_2(g)$
(d) $ZnO(s) + CO(g) \xrightarrow{\Delta} Zn(l) + CO_2(g)$
23.13 (a) $SO_3(g)$ (b) $CO(g)$ proporciona un ambiente reductor para la transformación de Pb^{2+} a Pb. (c) $PbSO_4(s) \longrightarrow PbO(s) + SO_3(g)$; $PbO(s) + CO(g) \longrightarrow Pb(s) + CO_2(g)$
23.15 $\Delta H^\circ = -65.7$ kJ; $\Delta G^\circ = -325.9$ kJ; $\Delta S^\circ = 15.9$ J/K. Tanto el ΔH° como el ΔG° son negativos; la reacción es exotérmica y espontánea bajo condiciones estándar a 25 °C.
23.17 El agente reductor principal es el CO, formado por la oxidación parcial del coque (C) con el que se carga el horno. $Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(l) + 3\,CO_2(g)$; $Fe_3O_4(s) + 4\,CO(g) \longrightarrow 3\,Fe(l) + CO_2(g)$ **23.19** (a) El aire sirve principalmente para oxidar el coque a CO; esta reacción exotérmica también proporciona calor para el horno: $2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$, $\Delta H = -221$ kJ. (b) La piedra caliza, $CaCO_3$, es la fuente del óxido básico para la formación de escoria: $CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$; $CaO(l) + SiO_2(l) \longrightarrow CaSiO_3(l)$. (c) El coque es el combustible para el alto horno y la fuente de CO, el principal agente reductor en el horno. $2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$; $4\,CO(g) + Fe_3O_4(s) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 3\,Fe(l)$ (d) El agua actúa también como una fuente de hidrógeno y como un medio de control de temperatura. $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$, $\Delta H = +131$ kJ
23.21 Para purificar electroquímicamente el cobalto puro, se utiliza una celda electrolítica en la que el metal crudo es el ánodo, una lámina delgada de cobalto puro es el cátodo y el electrolito es una disolución acuosa de una sal de cobalto soluble como el $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$. La reducción de agua no ocurre debido a los efectos cinéticos. Reacción del ánodo: $Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(ac) + 2e^-$; reacción del cátodo: $Co^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$
23.23 El sodio es metálico; cada átomo está unido a muchos otros. Cuando la red metálica se distorsiona, muchos enlaces permanecen intactos. En el caso del NaCl las fuerzas iónicas son intensas y los iones se reacomodan en arreglos muy regulares. Las fuerzas iónicas tienden a romperse a lo largo de ciertos planos divididos del sólido y la sustancia no tolera mucha distorsión antes de resquebrajarse. **23.25** En el modelo del mar de electrones, los electrones de valencia se mueven alrededor de la red metálica, aunque los átomos del metal permanecen más o menos en una posición fija. Bajo la influencia de un potencial aplicado, los electrones tienen la libertad de moverse a través de la estructura, originando la conductividad térmica y eléctrica. **23.27** Al movernos de izquierda a derecha en el periodo, la masa atómica y la Z_{ef} aumentan. El aumento en la Z_{ef} da pie a radios atómicos de enlace más pequeños y a distancias de enlace metal-metal más cortas. Parece que la magnitud del enlace metal-metal aumenta en la serie, lo que es consistente con una mayor ocupación de la banda de enlace conforme los electrones de valencia aumentan hasta 6. El aumento de la intensidad del enlace metal-metal en la serie es quizá el factor más importante que influye en el aumento de la densidad. **23.29** (a) Ag (b) Zn. La ductibilidad disminuye conforme aumenta la fuerza del enlace metal-metal, produciendo una red rígida menos susceptible a la distorsión. **23.31** El estaño blanco tiene una estructura característica de un metal, mientras que el estaño gris tiene la estructura del diamante característica de los semiconductores del grupo 4A. El estaño blanco metálico tiene la distancia de enlace más grande debido a que los electrones de valencia están compartidos con doce vecinos cercanos, en lugar de estar localizados en cuatro enlaces como en el caso del estaño gris. **23.33** Una *aleación* contiene átomos de más de un elemento y tiene las propiedades de un metal. En una aleación en disolución, los componentes están dispersos al azar. En una aleación heterogénea los componentes no están dispersos y pueden distinguirse en un nivel macroscópico. En un compuesto intermetálico, los componentes han interactuado para formar una sustancia compuesta, como en el Cu_3As. **23.35** (a) Aleación intersticial (b) aleación en disolución (c) compuesto intermetálico **23.37** Átomos aislados: (b) y (f); metal voluminoso: (a), (c), (d) y (e). Aunque parece que el radio atómico es una propiedad de átomos aislados, sólo puede medirse en una muestra voluminosa.
23.39 El Hf tiene una subcapa 4*f* completa, mientras que el Zr no la tiene. El aumento en Z que acompaña el llenado de los orbitales 4*f*, junto con el escudamiento adicional de los electrones de valencia, contrarresta el efecto típico de un valor más grande de *n* para los electrones de valencia del Hf. Por lo tanto, el radio atómico del Hf es aproximadamente igual al del Zr, el elemento que se encuentra arriba de éste en el grupo 4B.
23.41 (a) ScF_3 (b) CoF_3 (c) ZnF_2 (d) MoF_6 **23.43** El cromo, $[Ar]4s^13d^5$, tiene seis electrones de valencia, algunos de los cuales o todos pueden estar involucrados en enlaces y dar pie a múltiples estados de oxidación estables. El Al, $[Ne]3s^23p^1$, sólo tiene tres electrones de valencia, los cuales se pierden o se comparten durante la formación de enlaces y producen exclusivamente el estado +3. **23.45** (a) Cr^{3+}, $[Ar]3d^3$ (b) Au^{3+}, $[Xe]4f^{14}5d^8$ (c) Ru^{2+}, $[Kr]4d^6$ (d) Cu^+, $[Ar]3d^{10}$ (e) Mn^{4+}, $[Ar]3d^3$ (f) Ir^+, $[Xe]4f^{14}5d^8$ **23.47** Ti^{2+} **23.49** El Fe^{2+} es un agente reductor que se oxida con facilidad a Fe^{3+} en presencia del O_2 del aire. **23.51** (a) $Fe(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow FeCl_2(ac) + H_2(g)$ (b) $Fe(s) + 4\,HNO_3(g) \longrightarrow Fe(NO_3)_3(ac) + NO(g) + 2\,H_2O(l)$
23.53 Los electrones desapareados de un material paramagnético ocasiona que sea atraído de forma débil hacia un campo magnético. Un material diamagnético, en el que todos los electrones están apareados, es repelido de forma muy débil por un campo magnético. **23.55** (a) En materiales ferromagnéticos, los espines electrónicos apareados están alineados en la misma dirección. En los materiales antiferromagnéticos, los espines apareados están alineados en direcciones opuestas y los espines opuestos se cancelan de forma exacta. En el caso de los materiales ferrimagnéticos los espines apareados se alinean en direcciones opuestas pero los espines opuestos no se cancelan. (b) Los materiales antiferromagnéticos no tienen espín electrónico neto y no pueden utilizarse para hacer imanes permanentes. **23.57** $PbS(s) + O_2(g) \longrightarrow Pb(l) + SO_2(g)$. El $SO_2(g)$ es un producto de la tostación de menas de sulfuro. En un ambiente rico en oxígeno, el $SO_2(g)$ se oxida en $SO_3(g)$, el cual se disuelve en $H_2O(l)$ para formar ácido sulfúrico, $H_2SO_4(ac)$. Una planta de ácido sulfúrico cercana a una planta de tostación proporcionaría un medio para deshacerse del peligroso $SO_2(g)$ que también generaría un beneficio.
23.59 $CO(g)$: $Pb(s)$; $H_2(g)$: $Fe(s)$; $Zn(s)$: $Au(s)$ **23.62** De acuerdo con su potencial de reducción, el Te es menos activo y más difícil de oxidar que el Cu. Mientras que el Cu se oxida desde el ánodo crudo durante la electrorrefinación, el Te no se oxidará. Es probable que se acumule junto con otras impurezas menos activas que el Cu en el lodo anódico. **23.67** La E° se

volverá más negativa conforme la estabilidad (valor K_f) del complejo aumente. **23.71** (a) $Mn(s) + 2\,HNO_3(ac) \longrightarrow Mn(NO_3)_2(ac) + H_2(g)$ (b) $Mn(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\Delta} MnO_2(s) + 2\,NO_2(g)$ (c) $MnO_2(s) \xrightarrow{\Delta} Mn_3O_4(s) + O_2(g)$ (d) $2\,MnCl_2(s) + 9\,F_2(g) \longrightarrow 2\,MnF_3(s) + 4\,ClF_3(g)$ **23.73** (a) Aislante (b) semiconductor (c) conductor metálico (d) conductor metálico (e) aislante (f) conductor metálico **23.74** (a) 6.7×10^8 g SO_2 (b) 2.3 mol Cu/mol Fe (c) CuO y Fe_2O_3 (d) $Cu_2S(s) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CuO(s) + SO_2(g)$; $4\,FeS(s) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Fe_2O_3(s) + 4\,SO_2(g)$ **23.76** 7.3×10^2 g $Ni^{2+}(ac)$ **23.79** $K = 1.6 \times 10^6$ **23.82** (a) El potencial de reducción estándar del $H_2O(l)$ es mucho mayor que el del $Mg^{2+}(ac)$ (−0.83 V *vs.* −2.37 V). En disolución acuosa, el $H_2O(l)$ se reduciría preferentemente y no se obtendría Mg(*s*). (b) 1.0×10^3 kg Mg **23.85** La densidad del Ni puro es 8.86 g/cm^3; la densidad del Ni_3Al es 7.47 g/cm^3. En el Ni_3Al, uno de cada cuatro átomos de Ni es reemplazado por un átomo de Al más ligero. La masa del contenido de Ni_3Al de la celda unitaria es ~85% del Ni puro y las densidades muestran la misma relación.

Capítulo 24

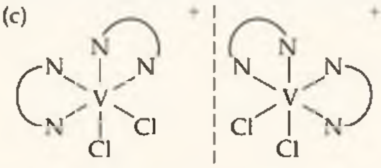
24.1 (a) 

(b) número de coordinación = 4, geometría de coordinación = cuadrada plana (c) número de oxidación = +2 **24.4** Las estructuras (3) y (4) son idénticas a (1); (2) y (5) son isómeros geométricos de (1). **24.6** La disolución amarilla-naranja absorbe azul-violeta; la disolución verde-azulada absorbe rojo-naranja. **24.9** (a) En la teoría de Werner, la *valencia primaria* es la carga del catión metálico en el centro del complejo. La *valencia secundaria* es el número de átomos unidos o coordinados al ion metálico central. Los términos modernos para estos conceptos son estado de oxidación y número de coordinación, respectivamente. (b) Los ligandos son las bases de Lewis en interacciones metal-ligando. Como tal, deben poseer al menos un par de electrones no compartidos. El NH_3 tiene un par de electrones no compartidos, pero el BH_3, con menos de 8 electrones alrededor del B, no tiene pares de electrones no compartidos y no puede actuar como un ligando. **24.11** (a) +2 (b) 6 (c) 2 moles de AgBr(*s*) precipitarán por cada mol de complejo. **24.13** (a) Número de coordinación = 4, número de oxidación = +2 (b) 5, +4 (c) 6, +3 (d) 5, +2 (e) 6, +3 (f) 4, +2 **24.15** (a) 4 Cl^- (b) 4 Cl^-, 1 O^{2-} (c) 4 N, 2 Cl^- (d) 5 C (e) 6 O (f) 4 N **24.17** (a) Un ligando monodentado se une a un metal mediante un átomo, un ligando bidentado se une a través de dos átomos. (b) Tres ligandos bidentados llenan la esfera de coordinación de un complejo con seis coordinados. (c) Un ligando tridentado tiene al menos tres átomos con pares de electrones no compartidos en la orientación correcta para unirse de manera simultánea con uno o más iones metálicos. **24.19** (a) La *orto*-fenantrolina, *o*-fen, es bidentado (b) el oxalato, $C_2O_4^{\ 2-}$, es bidentado (c) el etilendiamintetraacetato, EDTA, es pentadentado (d) la etilendiamina, en, es bidentado. **24.21** (a) El término *efecto quelato* se refiere a la estabilidad especial asociada con la formación de un complejo metálico que contiene un ligando polidentado (quelato) con respecto a un complejo que sólo contiene ligandos monodentados. (b) El aumento en la entropía, $+\Delta S$, asociado con la sustitución de un ligando quelatante por dos o más ligandos monodentados en general da lugar al efecto quelato. Las reacciones químicas con $+\Delta S$ tienden a ser espontáneas, tienen un ΔG negativo y grandes valores de *K*. (c) Los ligandos polidentados se utilizan como *agentes secuestrantes* para unir iones metálicos y evitar que experimenten reacciones químicas no deseadas sin quitarlos de la disolución. **24.23** (a) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ (b) $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4$ (c) $[Pt(en)_2Cl_2]Br_2$ (d) $K[V(H_2O)_2Br_4]$ (e) $[Zn(en)_2][HgI_4]$ **24.25** (a) cloruro de tetraaminodiclororodio (III) (b) hexaclorotitanato(IV) de potasio (c) tetraclorooxomolibdeno(VI) (d) bromuro de tetraacuo(oxalato)platino(IV)

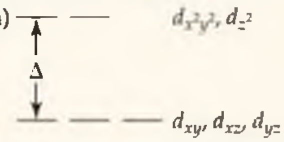
24.27 (a) 

cis trans

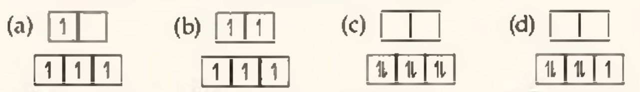
(b) $[Pd(NH_3)_2(ONO)_2]$, $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$

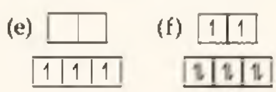
(c) 

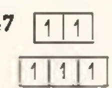
(d) $[Co(NH_3)_4Br_2]Cl$, $[Co(NH_3)_4BrCl]Br$ **24.29** Sí. Ningún estereoisómero estructural es posible para un complejo tetraédrico de la forma MA_2B_2. El complejo debe ser cuadrado plano con isómeros geométricos cis y trans. **24.31** (a) Un isómero (b) isómeros trans y cis con ángulos de 180° y 90° Cl—Ir—Cl respectivamente (c) isómeros trans y cis con 180° y 90° Cl—Fe—Cl, respectivamente. El isómero cis es ópticamente activo. **24.33** (a) La luz visible tiene longitudes de onda entre 400 y 700 nm. (b) Los colores *complementarios* son opuestos entre sí en la rueda de color de un pintor. (c) Un complejo metálico con color absorbe la luz visible de su color complementario. (d) 196 kJ/mol 3 **24.35** La mayoría de la atracción entre un ion metálico y un ligando es electrostática. Ya sea por una interacción ion-ion o ion-dipolo, el ligando es fuertemente atraído hacia el centro del metal y puede modelarse como una carga puntual negativa.

24.37 (a) 

(b) La magnitud de Δ y la energía de la transición *d-d* para un complejo d^1 son iguales. (c) Δ = 203 kJ/mol **24.39** Un color amarillo se debe a la absorción de luz de aproximadamente 400 a 430 nm, un color azul a la absorción de luz de cerca de los 620 nm. La longitud de onda más corta corresponde a una transición electrónica de energía más elevada y a un valor más grande de Δ. El ciano es un ligando de campo más fuerte y esperamos que sus complejos tengan valores de Δ más grandes que los complejos acuo. **24.41** (a) Ti^{3+}, d^1 (b) Co^{3+}, d^6 (c) Ru^{3+}, d^5 (d) Mo^{5+}, d^1, (e) Re^{3+}, d^4 **24.43** (a) Mn, [Ar]$4s^23d^5$; Mn^{2+}, [Ar]$3d^5$; 1 electrón desapareado (b) Ru, [Kr]$5s^14d^7$; Ru^{2+}, [Kr]$4d^6$; 0 electrones desapareados (c) Rh, [Kr]$5s^14d^8$; Rh^{2+}, [Kr]$4d^7$; 1 electrón desapareado **24.45** Todos los complejos de este ejercicio son octaédricos con seis coordinados.



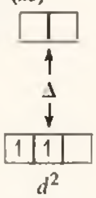


24.47 

24.49 $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$; $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$; $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; $K[Pt(NH_3)Cl_5]$ **24.52** (a) [24.51(a)] nitrato de *cis*-

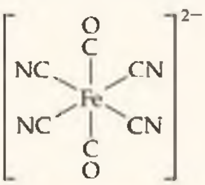
tetraminodiacuocobalto(II); [24.51(b)] acuopentaclororutenato(III) de sodio; [24.51(c)] *trans*-diacuobisoxalatocobaltato(III) de amonio; [24.51(d)] *cis*-diclorobisetilendiaminarutenio(II) (b) Sólo el complejo en 24.51(d) es ópticamente activo. Las imágenes especulares de (a)-(c) pueden superponerse en la estructura original. Los ligandos quelatantes de (d) evitan que sus enantiómeros sean superponibles. **24.54** (a) En un complejo cuadrado plano, si uno de los pares de ligandos es trans, los dos sitios de coordinación restantes también son trans entre sí. El ligando bidentado etilendiamina es demasiado corto para ocupar sitios de coordinación trans, por lo que el isómero trans del $[Pt(en)Cl_2]$ es desconocido. (b) El requerimiento estérico mínimo para un ligando trans bidentado es una cadena de longitud media entre los dos átomos de coordinación que ocuparán las posiciones trans. Es mucho más probable que un ligando polidentado como el EDTA ocupe posiciones trans, ya que asegura el ion metálico en un lugar con varios sitios de coordinación y lo protege de ligandos competidores presentes en la disolución. **24.57** (a) $AgCl(s) + 2\,NH_3(ac) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+(ac) + Cl^-(ac)$ (b) $[Cr(en)_2Cl_2]Cl(ac) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow [Cr(en)_2(H_2O)_2]^{3+}(ac) + 3\,Cl^-(ac)$; $3\,Ag^+(ac) + 3\,Cl^-(ac) \longrightarrow 3\,AgCl(s)$ (c) $Zn(NO_3)_2(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\,NaNO_3(ac)$; $Zn(OH)_2(s) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(ac) + 2\,Na^+(ac)$ (d) $Co^{2+}(ac) + 4\,Cl^-(ac) \longrightarrow [CoCl_4]^{2-}(ac)$

24.60 (a)



(b) El complejo absorbe luz visible con $\lambda = hc/\Delta$ y promueve a uno de los electrones *d* hacia un orbital *d* de mayor energía. Las longitudes de onda restantes se reflejan o transmiten; la combinación de estas longitudes de onda es el color que vemos. (c) $[V(H_2O)_6]^{3+}$ absorberá luz con mayor energía debido a que tiene una Δ mayor que $[VF_6]^{3-}$. El H_2O está en medio de la serie espectroquímica y ocasiona una Δ mayor que el F^-, un ligando de campo débil. **24.62** $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, amarillo; $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, rosa; $[CoCl_4]^{2-}$, azul **24.64** (a) El término isoelectrónico significa que los tres iones tienen el mismo número de electrones de valencia y la misma configuración electrónica. (b) Los tres átomos metálicos se encuentran en sus estados de oxidación máxima y no tienen electrones *d*, por lo que no debe haber transiciones *d-d*. (c) La transición de transferencia de carga ligando a metal ocurre cuando un electrón de un orbital lleno correspondiente a un ligando es excitado hacia un orbital *d* vacío del metal. (d) Los compuestos aparentan el color complementario de la luz que absorben. El permanganato parece púrpura debido a que absorbe luz amarilla de 565 nm. El cromato aparece amarillo debido a que absorbe luz violeta de aproximadamente 420 nm. La longitud de onda de la transición TCLM para el cromato es más pequeña que la del permanganato. (e) Sí. Un compuesto blanco indica que no se absorbe luz visible. Al movernos hacia la izquierda en la tabla periódica del Mn al Cr, la longitud de onda del TCLM disminuye. Esto es consistente con que el ion que contiene V, más hacia la izquierda en la tabla, tiene una TCLM en una longitud de onda incluso más corta en la región ultravioleta del espectro.

24.66 (a)

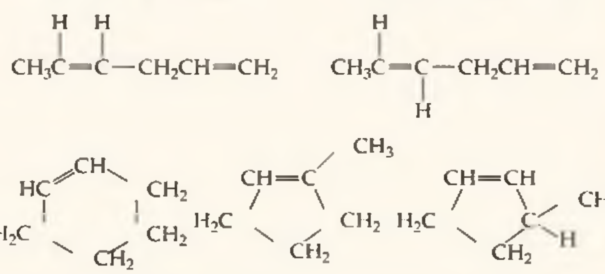


(b) dicarboniltetracianoferrato(II) de sodio (c) +2, 6 electrones *d* (d) Esperamos que el complejo tenga un espín bajo. El cianuro y el carbonilo están en posiciones altas en la serie espectroquímica, lo que significa que el complejo tendrá una gran separación Δ característica de los complejos de espín bajo. **24.71** En la anhidrasa carbónica, el Zn^{2+} es el ácido de Lewis, contrarrestando la densidad electrónica del H_2O, la base de Lewis. El enlace O—H está polarizado y el H se vuelve más ionizable, más ácido que el solvente voluminoso. **24.73** $K_4[Mn(ox)_2Br_2]$ **24.75** La fórmula química es $[Pd(NC_5H_5)_2Br_2]$. Éste es un complejo cuadrado plano de Pd(II) eléctricamente neutro, un no electrolito cuyas disoluciones no conducen la electricidad. Como el momento dipolar es cero, debe ser un isómero trans. **24.77** 47.3 mg Mg^{2+}/L, 53.4 mg Ca^{2+}/L **24.80** $\Delta E = 3.02 \times 10^{-19}$ J/fotón, $\lambda = 657$ nm. El complejo absorberá en la luz visible aproximadamente 660 nm y parece azul verdoso.

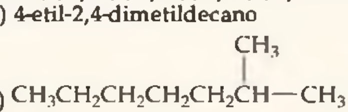
Capítulo 25

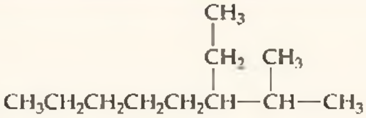
25.1 Las moléculas (c) y (d) son insaturadas. **25.3** El compuesto (b), el cual tiene enlaces por puente de hidrógeno tiene el punto de ebullición más alto. **25.5** (a) La molécula (i), disacárido (b) la molécula (iv), aminoácido (c) la molécula (iii), base orgánica (d) la molécula (v), alcohol (e) la molécula (ii), ácido graso **25.7** Numerando desde la derecha sobre la fórmula estructural condensada, el C1 tiene una geometría de dominio electrónico trigonal plana, ángulos de enlace de 120° y una hibridación sp^2; el C2 y el C5 tienen geometrías de dominio electrónico tetraédrica, ángulos de enlace de 109° y un hibridación sp3; el C3 y C4 tienen una geometría de dominio electrónico lineal, ángulos de enlace de 180° y una hibridación *sp*. **25.9** Ni el NH_3 ni el CO son moléculas orgánicas típica. El NH_3 no contiene átomos de carbono. El monóxido de carbono contiene un átomo de C y no forma cuatro enlaces. **25.11** (a) Un hidrocarburo de cadena lineal tiene todos los átomos de carbono conectados en una cadena continua. Un hidrocarburo de cadena ramificada tiene una ramificación; al menos un átomo de carbono está unido a tres o más átomos de carbono. (b) Un alcano es una molécula completa formada de carbono e hidrógeno en la que todos los enlaces son σ. Un grupo alquilo es un sustituyente que se forma al quitar un átomo de hidrógeno de un alcano. (c) Se dice que los alcanos son saturados debido a que no pueden experimentar reacciones de adición como aquellas características de los enlaces dobles carbono-carbono. (d) El etileno (o eteno), $CH_2{=}CH_2$, es insaturado. **25.13** (a) C_5H_{12} (b) C_5H_{10} (c) C_5H_{10} (d) C_5H_8; saturados: (a), (b); insaturados: (c), (d) **25.15** Una estructura posible es $CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$ **25.17** Hay al menos 46 isómeros estructurales con la fórmula C_6H_{10}. Algunos de ellos son

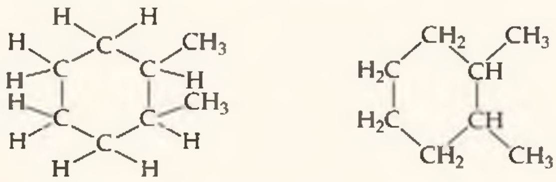
$CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$ $\quad$ $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3$



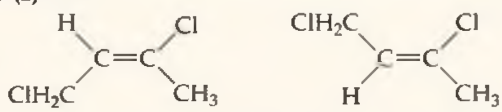
25.19 (a) sp^3 (b) sp^2 (c) sp^2 (d) *sp* **25.21** (a) 2-metilhexano (b) 4-etil-2,4-dimetildecano

(c) 

(d) 

(e) 

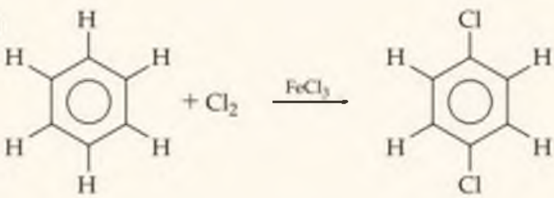
25.23 (a) 2,3-dimetilheptano (b) *cis*-6-metil-3-octeno (c) *para*-dibromobenceno (d) 4,4-dimetil-1-hexino (e) metilciclobutano **25.25** La isomería geométrica en los alquenos es el resultado de la rotación restringida en torno al enlace doble. En el caso de los alcano los sitios de enlace son intercambiables por la libertad de rotación en torno a los enlaces sencillos C—C. En los alquinos sólo hay un sitio adicional de enlace en un carbono con enlaces triples, por lo que no hay isomería. **25.27** (a) No

(b) 

(c) no (d) no **25.29** 65 **25.31** (a) Una reacción de adición es la adición de algún reactivo a los dos átomos que forman un enlace múltiple. En una reacción de sustitución un átomo o grupo de átomos reemplazan a otro átomo. Los alquenos en general experimentan la adición, mientras que los hidrocarburos aromáticos experimentan la sustitución.

(b) $CH_3CH_2CH{=}CH{-}CH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH(Br)CH(Br)CH_3$

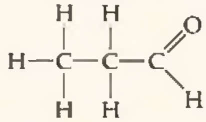
2-penteno → 2, 3-dibromopentano

(c) 

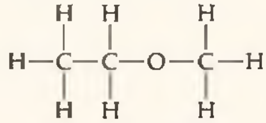
$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_4Cl_2$$

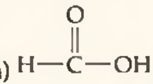
25.33 (a) Los ángulos de 60° C—C—C del anillo de ciclopropano ocasionan la tensión que genera la fuerza impulsora de las reacciones que dan como resultado la apertura del anillo. No hay una tensión comparable en los anillos de cinco o seis miembros. (b) $C_2H_4(g) + HBr(g) \longrightarrow CH_3CH_2Br(l)$; $C_6H_6(l) + CH_3CH_2Br(l) \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3(l) + HBr(g)$ **25.35** No necesariamente. Que las dos leyes de velocidad sean de primer orden con respecto a ambos reactivos y de segundo orden general indica que el complejo activado en la etapa determinante de la velocidad en cada mecanismo es bimolecular y contiene una molécula de cada reactivo. Esto por lo general es una indicación de que los mecanismos son los mismos, pero no elimina la posibilidad de diferentes etapas rápidas, o un orden distinto de etapas elementales. **25.37** ΔH_{comb}/mol CH_2 para el ciclopropano = 696.3 kJ, para el ciclopentano = 663.4 kJ. El ΔH_{comb}/grupo CH_2 para el ciclopropano es mayor debido a que el C_3H_6 contiene un anillo tensionado. Cuando ocurre la combustión, la tensión es aliviada y la energía almacenada se libera.

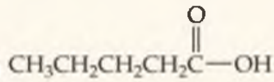
25.39 (a) Alcohol (b) amina, alqueno (c) éter (d) cetona, alqueno (e) aldehído (f) ácido carboxílico, alquino **25.41** (a) Propionaldehído (o propanal):



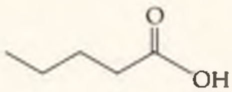
(b) etilmetiléter:

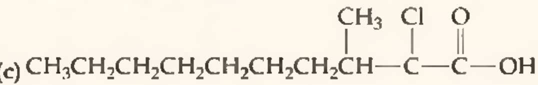


25.43 (a) 

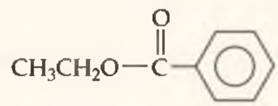
(b) 

o

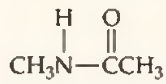


(c) 

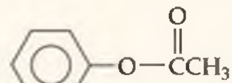
25.45

(a) 

Etilbenzoato

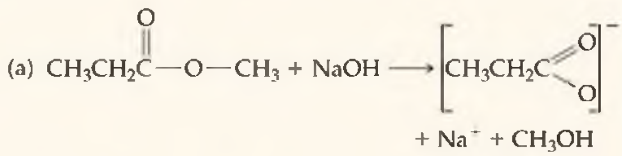
(b) 

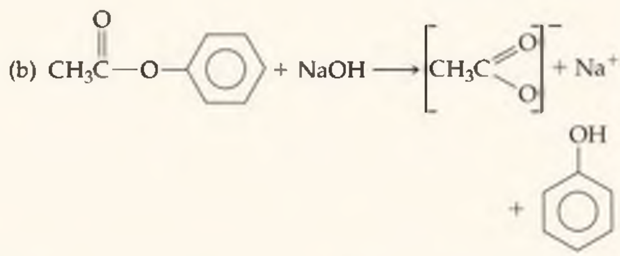
N-metiletanamida o N-metilacetamida

(c) 

Fenilacetato

25.47

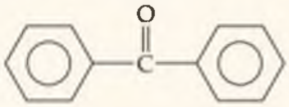
(a) 

(b) 

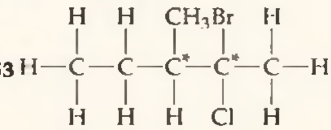
25.49 La presencia de los grupos —OH y —C=O en el ácido acético puro nos lleva a concluir que será una sustancia con enlaces por puente de hidrógeno muy fuertes. El que los puntos de fusión y ebullición del ácido acético puro sean más elevados que los del agua, una sustancia que sabemos que tiene enlaces por puente de hidrógeno muy fuertes, respalda esta conclusión. **25.51** (a) $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$

(b) $CH_3CH(OH)CH_2OH$

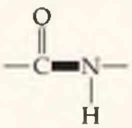
(c) $CH_3COCH_2CH_3$ (con O de doble enlace sobre el segundo C)

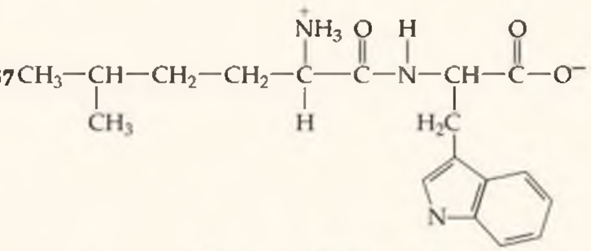
(d) 

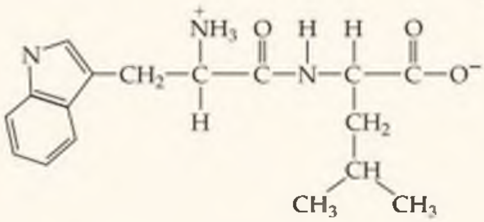
(e) $CH_3OCH_2CH_3$

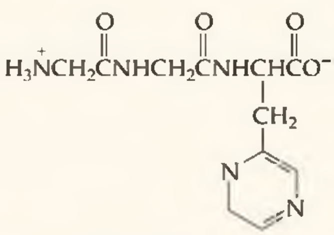
25.53  *átomos de C quirales

25.55 (a) Un aminoácido α contiene un grupo NH_2 unido al carbono adyacente al grupo ácido carboxílico. (b) En la formación de proteínas, los aminoácidos experimentan una reacción de condensación entre el grupo amino de una molécula y el grupo ácido carboxílico de otra para formar el vínculo amida. (c) El enlace que vincula los aminoácidos en las proteínas se conoce como enlace peptídico.

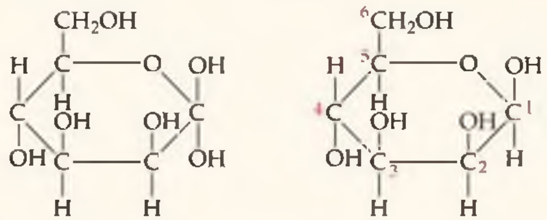


25.57 

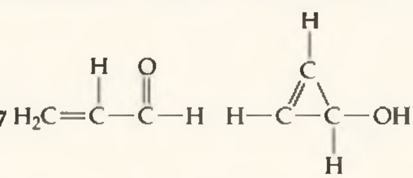


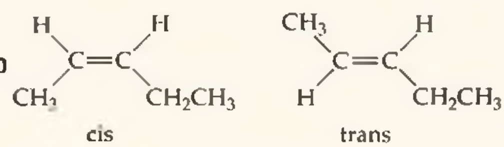
25.59 (a) 

(b) Son posibles tres tripéptidos: Gly-Gly-His, GGH; Gly-His-Gly, GHG; His-Gly-Gly, HGG **25.61** La estructura primaria de una proteína se refiere a la secuencia de aminoácidos en la cadena. La estructura secundaria es la configuración (helicoidal, plegada, abierta) de la cadena proteínica. La estructura terciaria es la forma general de la proteína determinada por la forma como se pliegan los segmentos. (b) La cristalografía de rayos X es la técnica principal y la preferida para determinar la estructura de las proteínas. **25.63** (a) Los carbohidratos, o azúcares, son polihidroxialdehídos o cetonas compuestas por carbono, hidrógeno y oxígeno. Se derivan principalmente de las plantas y son una fuente importante de alimentos para los animales. (b) Un monosacárido es una molécula de azúcar sencilla que no puede descomponerse en moléculas de azúcar más pequeñas por medio de hidrólisis. (c) Un disacárido es un carbohidrato compuesto por dos unidades de azúcar sencillas. La hidrólisis divide un disacárido en dos monosacáridos. (d) Un polisacárido es un polímero compuesto por muchas unidades sencillas de azúcar. **25.65** La fórmula empírica de la celulosa es $C_6H_{10}O_5$. Como en el glucógeno, la forma de anillo de seis miembros de la glucosa forma la unidad monomérica que es la base del polímero celulosa. En la celulosa, las unidades monoméricas de glucosas están unidas por enlaces β. **25.67** (a) En la forma lineal de la manosa, el carbono aldehídico es el C1. Los átomos de carbono 2, 3, 4 y 5 son quirales debido a que cada uno tiene cuatro grupos distintos. (b) Tanto la forma α (izquierda) como la β (derecha) son posibles.

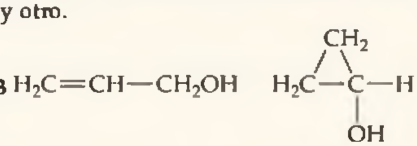


25.69 Dos tipos importantes de lípidos son las grasas y los ácidos grasos. Estructuralmente los ácidos grasos son ácidos carboxílicos con una cadena de hidrocarburos de más de cuatro átomos de carbono (en general 16-20 átomos de carbono). Las grasas son ésteres formados por la condensación de un alcohol, con frecuencia el glicerol y un ácido graso. Los fosfolípidos son ésteres de glicerol formados a partir de un ácido fosfórico [$RPO(OH)_2$] y dos moléculas de ácidos grasos (RCOOH). En el pH corporal, el grupo fosfato es desprotonado y tiene una carga negativa. Las cadenas de hidrocarburos largas no polares no se mezclan fácilmente con el agua, pero interactúan con las cadenas no polares de otras moléculas de fosfolípidos para formar el interior de una bicapa. Las cabezas de fosfatos con carga interactúan con moléculas polares de agua en el exterior de la bicapa. **25.71** Las *purinas*, con la nube electrónica y la masa molar más grandes, tendrán fuerzas de dispersión mayores que las *pirimidinas* en disolución acuosa. **25.73** 5′-TACG-3′ **25.75** El filamento complementario para 5′-GCATTGGC-3′ es 3′-CGTAACCG-5′.

25.77 

25.80 

El ciclopentano no presenta isomería cis-trans debido a que la existencia del anillo exige que los enlaces C—C sean cis entre uno y otro.

25.83 

Las estructuras con el grupo —OH unido a un átomo de carbono alqueno se conocen como "alcoholes vinílicos" y no son

la forma principal en el equilibrio **25.85** (a) Aldehído, trans-alqueno, cis-alqueno (b) éter, alcohol, alqueno, amina (dos de éstas, una alifática y una aromática) (c) cetona (dos de éstas), amina (dos de éstas) (d) amida, alcohol (aromático) **25.91** Glu-Cys-Gly es el único orden posible. El ácido glutámico tiene dos grupos carboxilo que pueden formar un enlace peptídico con la cisteína, por lo que hay dos estructuras posibles para el glutatión.

25.97 $CH_3C(=O)CH_2CH_3$

Respuestas a “Piénselo un poco”

Capítulo 1

página 3 (a) Aproximadamente 100 elementos, (b) átomos y moléculas.

página 6 Oxígeno, O.

página 8 La molécula de agua contiene átomos de dos elementos diferentes, hidrógeno y oxígeno. Un compuesto consiste en dos o más elementos diferentes.

página 11 (a) Es un cambio químico debido a que se forma una nueva sustancia. (b) Es un cambio físico debido a que el agua sólo cambia su estado físico y no su composición.

página 14 1 pg, lo cual es igual a 10^{-12} g.

página 17 $2.5 \times 10^2\ m^3$. El volumen de un objeto rectangular es largo × ancho × altura. Las unidades de volumen, de acuerdo con el SI de unidades de longitud, m, son m^3. 5.77 L/s es una unidad derivada diferente debido a que contiene tiempo en el denominador.

página 20 (b) Es inexacta debido a que es una cantidad medida. Tanto (a) como (c) son exactas; (a) involucra el conteo y (c) es un valor definido.

página 26 Siempre que sea posible debemos evitar el uso de un factor de conversión que tenga menos cifras significativas que los datos cuyas unidades van a ser convertidas. Es mejor utilizar al menos una cifra significativa de más en el factor de conversión que en los datos, que fue lo que hicimos en el Ejercicio resuelto 1.9.

Capítulo 2

página 39 (a) La ley de las proporciones múltiples. (b) El segundo compuesto debe contener dos átomos de oxígeno por cada átomo de carbono (es decir, el doble de átomos de carbono que el primer compuesto).

página 43 (arriba) La mayoría de las partículas α pasan a través de la laminilla sin ser desviadas, debido a que casi todo el volumen de los átomos que componen la laminilla es espacio vacío.

página 43 (abajo) (a) El átomo tiene 15 electrones ya que los átomos tienen el mismo número de electrones y protones. (b) Los protones se encuentran en el núcleo del átomo.

página 47 Cualquier átomo individual de cromo debe ser uno de los isótopos de ese elemento. El isótopo mencionado tiene una masa de 52.94 uma y es probable que se trate del ^{53}Cr. El peso atómico difiere de la masa de cualquier átomo en particular debido a que es la masa atómica promedio de los isótopos presentes en la naturaleza del elemento.

página 51 (a) Cl, (b) tercer periodo y grupo 7A, (c) 17, (d) no metal.

página 54 (a) C_2H_6, (b) CH_3, (c) probablemente el modelo de esferas y barras debido a que los ángulos entre las barras indican los ángulos entre los átomos.

página 58 Escribimos las fórmulas empíricas de los compuestos iónicos. Por lo tanto, la fórmula es CaO.

página 60 Los metales de transición pueden formar más de un tipo de catión y, por lo tanto, las cargas de estos iones se indican de manera explícita con números romanos: el ion cromo(II) es Cr^{2+}. Por otra parte, el calcio siempre forma el ion Ca^{2+}, por lo que no hay necesidad de distinguirlo de otros iones de calcio con cargas distintas.

página 61 Una terminación *–uro* por lo regular significa un anión monoatómico, aunque hay algunos aniones con dos átomos que también se nombran de esta manera. Una terminación *–ato* indica un oxianión. Los oxianiones más comunes tienen la terminación *–ato*. Una terminación *–ito* también indica un oxianión, pero uno que tiene menos O que el anión cuyo nombre termina en *–ato*.

página 62 BO_3^{3-} y SiO_4^{4-}. El borato tiene tres átomos de O, como los otros oxianiones del segundo periodo de la figura 2.27, y su carga es 3−, de acuerdo con la tendencia de aumento de carga negativa conforme nos movemos hacia la izquierda en el periodo. El silicato tiene cuatro átomos de O, como los otros oxianiones del tercer periodo de la figura 2.27, y su carga es 4−, también de acuerdo con la tendencia de aumento de carga conforme nos movemos hacia la izquierda.

Capítulo 3

página 80 Cada $Mg(OH)_2$ tiene 1 Mg, 2 O y 2 H; por lo tanto, 3 $Mg(OH)_2$ representa 3 Mg, 6 O y 6 H.

página 84 El producto es un compuesto iónico que involucra Na^+ y S^{2-}, y por lo tanto su fórmula química es Na_2S.

página 91 (a) Un mol de glucosa. Por inspección de sus fórmulas químicas vemos que la glucosa tiene más átomos de hidrógeno y oxígeno que el agua, y además tiene átomos de carbono; por lo tanto, una molécula de glucosa tiene una masa mayor que una molécula de agua. (b) Ambos contienen el mismo número de moléculas debido a que un mol de cada sustancia contiene 6.02×10^{23} moléculas.

página 98 Hay incertidumbres experimentales en las mediciones.

página 99 3.14 moles, ya que 2 mol H_2 ≏ 1 mol O_2 de acuerdo con la estequiometría de la reacción química.

página 100 El número de gramos de producto formado es la suma de las masas de los dos reactivos, 50 g. Cuando dos sustancias reaccionan en una reacción de combinación sólo una sustancia se forma como producto. De acuerdo con la ley de la conservación de la masa, la masa del producto debe ser igual a las masas de los dos reactivos.

Capítulo 4

página 122 (a) $K^+(ac)$ y $CN^-(ac)$, (b) $Na^+(ac)$ y $ClO_4^-(ac)$.

página 123 $MgBr_2$, ya que da origen a iones en disolución.

página 127 Sí, el ion Na^+. Aparece como reactivo y como producto en el mismo estado, y cambia para formar una nueva sustancia.

página 129 Tres. Cada grupo COOH se ionizará parcialmente en agua para formar $H^+(ac)$.

página 130 HBr.

página 135 $SO_2(g)$.

página 137 (a) Ne, (b) 0.

página 142 $Ni^{2+}(ac)$. En la tabla 4.5 la capacidad de reducción de los iones aumenta conforme se desciende por la tabla.

página 144 La disolución 1.00×10^{-2} *M* de sucrosa está más concentrada; es decir, tiene el valor más grande de molaridad. A menor valor de *x* en 10^{-x}, mayor valor de 10^{-x}.

página 148 La molaridad disminuye a 0.25 *M*. La molaridad es directamente proporcional al número de moles de soluto (no cambió) e inversamente proporcional al volumen de la disolución en litros. Al duplicar el volumen, cambian moles/*V* a moles/2*V* y la molaridad se reduce a la mitad.

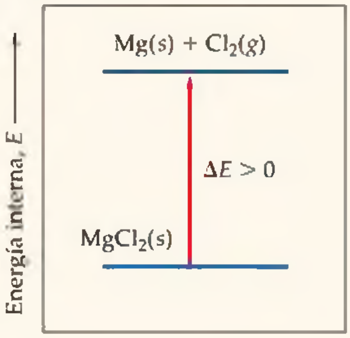
página 150 12.50 mL. La estequiometría de la reacción entre el HBr y el NaOH muestra una relación molar 1:1. La concentración dada de NaOH es el doble de la del HBr y, por lo tanto, un volumen dado de NaOH contiene el doble de moles de soluto que un volumen equivalente de HBr. Por lo tanto, el volumen de NaOH necesario para alcanzar el punto de equivalencia es la mitad del volumen original de HBr.

Capítulo 5

página 167 (a) Energía cinética, (b) energía potencial, (c) calor, (d) trabajo.

página 168 Sistema abierto. Los seres humanos intercambiamos materia y energía con el entorno.

página 171



página 172 Endotérmica. En la figura 5.5, el estado final tiene una energía interna mayor que el estado inicial y ésta es una característica de un proceso endotérmico. Además, la figura muestra $\Delta E > 0$ lo que significa que la energía fluye hacia el sistema desde el entorno.

página 173 El saldo (estado actual) no depende de las formas en que se ha transferido el dinero a la cuenta o de los gastos hechos con retiros de dinero de la cuenta. Sólo depende del total neto de todas las transacciones.

página 175 (arriba) No. Si ΔV es cero, entonces la expresión $w = -P\Delta V$ también es cero.

página 175 (abajo) Nos proporciona una función de estado que nos permite enfocarnos en el flujo de calor, el cual es más fácil de medir que el trabajo que acompaña al proceso.

página 178 Los coeficientes indican los números de moles de reactivos y productos que dan lugar al cambio de entalpía mencionado.

página 181 Hg(*l*). Reacomodando la ecuación 5.22, tenemos $\Delta T = \frac{q}{C_s \times m}$. Cuando q y m son constantes para una serie de sustancias entonces $\Delta T = \frac{\text{constante}}{C_s}$. Por lo tanto, el elemento con el C_s más pequeño de la tabla 5.2 tiene el ΔT, más grande, el Hg(*l*).

página 182 (a) La energía perdida por un sistema es ganada por su entorno. (b) $q_{\text{sistema}} = -q_{\text{entorno}}$

página 186 (a) El signo de ΔH cambia. (b) La magnitud de ΔH se duplica.

página 189 $2\,C(s) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) \qquad \Delta H_f^\circ = 226.7\text{ kJ}$

página 194 Las grasas, debido a que tienen el valor energético más grande de los tres.

Capítulo 6

página 215 No. Tanto la luz visible como los rayos X son formas de radiación electromagnética. Por lo tanto ambos viajan a la velocidad de la luz, *c*. La capacidad distinta de penetrar la piel se debe a las diferentes energías de la luz visible y los rayos X, lo cual explicaremos en la siguiente sección.

página 216 Conforme aumenta la temperatura, la energía promedio de la radiación emitida aumenta. La luz blanca azulada se encuentra en el extremo de onda corta del espectro visible (aproximadamente a 400 nm), mientras que la luz roja está cerca del otro extremo del espectro visible (aproximadamente a 700 nm). Por lo tanto, la luz blanca azulada tiene una frecuencia mayor, tiene más energía y es consistente con temperaturas más elevadas.

página 218 La ultravioleta. La figura 6.4 muestra que un fotón de la región ultravioleta de la radiación electromagnética tiene una frecuencia más elevada y mayor energía que un fotón de la región infrarroja.

página 220 De acuerdo con el tercer postulado, sólo los fotones de ciertas frecuencias permitidas pueden ser absorbidos o emitidos cuando el electrón cambia de estado de energía. Las líneas del espectro corresponden a las frecuencias permitidas.

página 221 Absorbe, ya que se está moviendo de un estado de menor energía ($n = 3$) hacia uno de mayor energía ($n = 7$).

página 223 Sí, todos los objetos en movimiento producen ondas de materia, pero las longitudes de onda asociadas con objetos macroscópicos, como la pelota de béisbol, son demasiado pequeñas para poder observarlas.

página 224 Por el tamaño y masa pequeños de una partícula subatómica. El término $h/4\pi$ del principio de incertidumbre es un número muy pequeño que se vuelve importante sólo cuando consideramos objetos extremadamente pequeños, como los electrones.

página 226 Sí, hay una diferencia. La primera afirmación dice que la posición del electrón se conoce de forma exacta, lo cual viola el principio de incertidumbre. La segunda afirmación dice que hay una gran probabilidad de encontrar al electrón, pero aún existe incertidumbre sobre su posición.

página 227 Bohr propuso que el electrón del átomo de hidrógeno se mueve en una órbita circular bien definida alrededor del núcleo, lo cual viola el principio de incertidumbre. Un orbital es una función de onda que da la probabilidad de encontrar al electrón en cualquier punto del espacio, de acuerdo con el principio de incertidumbre.

página 228 La energía de un orbital es proporcional a $-1/n^2$. La diferencia entre $-1/(2)^2$ y $-1/(1)^2$ es mucho mayor que la diferencia entre $-1/(3)^2$ y $-1/(2)^2$.

página 230 La función de probabilidad radial del orbital 4*s* tendrá cuatro máximos y tres nodos.

página 232 La probabilidad de encontrar al electrón cuando se trata de un orbital *p* es mayor en el interior del lóbulo que en los bordes, lo que corresponde a los cambios en la intensidad del color rosa.

página 233 No. Sabemos que el orbital 4*s* tiene mayor energía que el orbital 3*s*. Asimismo, sabemos que los orbitales 3*d* tienen mayor energía que el orbital 3*s*. Sin embargo, sin más información, no sabemos si el orbital 4*s* tiene más o menos energía que los orbitales 3*d*.

página 239 El orbital 6*s*, el cual comienza a alojar electrones en el elemento 55, Cs.

página 243 No podemos concluir nada! Cada uno de los tres elementos tiene una configuración electrónica de valencia diferente para sus subcapas *nd* y $(n + 1)s$: para el Ni, $3d^84s^2$; para Pd, $4d^{10}$; y para Pt, $5d^96s^1$.

Capítulo 7

página 257 El número atómico de un elemento depende del número de protones en el núcleo, mientras que el peso atómico depende (principalmente) del número de protones y del número de neutrones en el núcleo. Otro ejemplo: el Co tiene un número atómico menor (27) que el del Ni (28), pero el Co tiene un peso atómico mayor (58.933 uma) que la del Ni (58.693 uma).

página 259 El electrón $2p$ de un átomo de Ne experimenta una mayor Z_{ef}. El número atómico del Na es mayor que el del Ne, pero un electrón en el orbital $3s$ del Na está más alejado del núcleo y por lo tanto está más apantallado que un electrón en el orbital $2p$ del Ne.

página 262 Las tendencias se contraponen. Los radios atómicos tienden a aumentar al descender un grupo en la tabla periódica. El radio atómico se define por la distribución de los electrones en un átomo y el volumen que ocupan en el espacio. La carga nuclear efectiva experimentada por electrones externos aumenta ligeramente al descender un grupo y esto tiende a reducir el "tamaño" de los orbitales y determina la tendencia de los radios atómicos de los átomos de un grupo.

página 266 (arriba) El proceso en [7.4] requiere energía con una longitud de onda más corta. La segunda energía de ionización se asocia con el proceso en [7.4] y es una cantidad endotérmica más grande que la primera energía de ionización asociada con el proceso en [7.3]. Existe una relación inversa entre la energía de la radiación electromagnética y la longitud de onda: a mayor energía, menor longitud de onda.

página 266 (abajo) La I_2 del átomo de carbono. En cada proceso un electrón es removido de un átomo o ion con cinco electrones, ya sea $B(g)$ o $C^+(g)$. La carga nuclear más elevada del núcleo de carbono hace que la I_2 del carbono sea mayor que la I_1 del boro.

página 269 Las mismas: $[Ar]3d^3$. Los electrones $4s$ son removidos antes que los electrones $3d$ para formar iones de metales de transición.

página 271 La primera energía de ionización del $Cl^-(g)$ es la energía necesaria para remover un electrón del Cl^-, para formar $Cl(g) + e^-$. Éste es el proceso inverso de la ecuación 7.6, por lo que la primera energía e ionización del $Cl^-(g)$ es +349 kJ/mol.

página 273 En general, el aumento de la energía de ionización se correlaciona con la disminución del carácter metálico.

página 275 Molecular, ya que tiene un punto de fusión relativamente bajo. El P, ya que es un elemento no metálico.

página 278 El Cs tiene la energía de ionización más baja de los metales alcalinos.

página 281 Los fluidos gástricos del estómago son muy ácidos (vea el cuadro de "La química en acción" sobre los antiácidos, en la sección 4.3). Los carbonatos metálicos son solubles en disoluciones ácidas, en donde actúan con el ácido para formar $CO_2(g)$ y sales solubles, como en las ecuaciones 4.19 y 4.20.

página 284 Podemos extrapolar los datos de la tabla para hacer suposiciones inteligentes para estos números. Observe que los radios atómicos aumentan en 0.15 Å y 0.19 Å respectivamente, del Cl al Br y del Br al *I*. Por lo tanto podemos esperar un aumento de 0.15–0.2 Å del I al At, lo que da pie a una estimación de casi 1.5 Å para el radio atómico del At. Asimismo podemos esperar que la I_1 del At sea cerca de 900 kJ/mol.

Capítulo 8

página 299 No. El Cl tiene siete electrones de valencia. El primero y el segundo símbolos de Lewis son correctos; ambos muestran siete electrones de valencia y no importa cuál de los cuatro lados tiene el electrón solo. El tercer símbolo muestra sólo cinco electrones y es incorrecto.

página 301 (arriba) El CaO es un compuesto iónico que consiste en iones Ca^{2+} y O^{2-}. Cuando el Ca y el O_2 reaccionan para formar CaO, dos átomos de Ca pierden dos electrones cada uno para formar dos iones Ca^{2+} y cada átomo de oxígeno del O_2 toma dos electrones para formar dos iones O^{2-}. Entonces podemos decir que cada átomo de Ca transfiere dos electrones a cada átomo de oxígeno.

página 301 (abajo) No. La figura 7.11 muestra que el metal alcalino con la energía de ionización más baja es el Cs con un valor de +376 kJ/mol. La figura 7.12 muestra que el halógeno con la mayor afinidad electrónica es el Cl con un valor de −349 kJ/mol. La suma de las dos energías da un valor positivo (endotérmico). Por lo tanto, todas las demás combinaciones de metales alcalinos con halógenos también tienen valores positivos.

página 305 (arriba) El paladio, Pd.

página 305 (abajo) Más débil. Tanto en el H_2 como en el H_2^+ los dos átomos de H están unidos principalmente por las atracciones electrostáticas entre los núcleos y los electrones concentrados entre ellos. El H_2^+ sólo tiene un electrón entre los núcleos, mientras que el H_2 tiene dos y esto da como resultado que el enlace H — H del H_2 sea más fuerte.

página 307 Un enlace triple. El CO_2 tiene dos enlaces dobles C — O. Como el enlace C — O del monóxido de carbono es más corto, es probable que sea un enlace triple.

página 308 La afinidad electrónica mide la energía liberada cuando un átomo aislado gana un electrón para formar un ion 1−. La electronegatividad mide la capacidad del átomo de retener sus propios electrones y de atraer electrones de otros átomos en compuestos.

página 309 Covalente polar. La diferencia en electronegatividad entre el N y el Si es $3.0 - 1.8 = 1.2$. De acuerdo con los ejemplos F_2, HF y LiF, la diferencia en electronegatividad es lo suficientemente grande para introducir cierta polaridad al enlace, pero no la suficiente para ocasionar una transferencia electrónica completa de un átomo al otro.

página 311 El IF. Como la diferencia en electronegatividad entre el I y el F es mayor que la que existe entre el Cl y el F, la magnitud de Q debe ser mayor para el IF. Además, como el I tiene un radio atómico más grande que el Cl, la longitud de enlace del IF es más grande que la del ClF. Es decir, tanto Q como r son más grandes en el caso del IF, y por lo tanto $\mu = Qr$ será más grande en el IF.

página 312 Un momento dipolar menor para el C — H. La magnitud de Q debe ser similar para los enlaces C — H y H — I debido a que la diferencia en electronegatividad para cada enlace es 0.4. La longitud del enlace C — H es 1.1 Å y la longitud del enlace H — I es 1.6 Å. Por lo tanto $\mu = Qr$ será mayor en el caso del H — I debido a que tiene una longitud de enlace más grande (r más grande).

página 314 El OsO_4. Los datos sugieren que la sustancia amarilla es una especie molecular con puntos de fusión y ebullición bajos. El Os en el OsO_4 tiene un número de oxidación de +8 y el Cr en el Cr_2O_3 uno de +3. En la sección 8.4 aprendimos que un compuesto con un metal en un estado de oxidación elevado debe mostrar un alto grado de covalencia y el OsO_4 coincide con esta situación.

página 317 Es probable que haya una mejor estructura de Lewis que la elegida. Debido a que las cargas formales deben sumarse y dar 0, y la carga formal del átomo de F es +1, debe haber un átomo que tenga una carga formal de −1. Como el F es el elemento más electronegativo, no esperamos que éste tenga una carga formal positiva.

página 319 Sí. Hay dos estructuras de resonancia para el ozono que contribuyen de igual manera a la descripción general de la molécula. Por lo tanto, cada enlace O—O es un promedio de un enlace sencillo y un enlace doble, el cual es un enlace "uno y medio".

página 320 Como enlaces "uno y un tercio". Hay tres estructuras de resonancia y cada uno de los tres enlaces N—O es sencillo en dos de esas estructuras y doble en la tercera. Cada enlace en el ion real es un promedio de éstos: $(1 + 1 + 2)/3 = 1\frac{1}{3}$.

página 321 No, no tendrá varias estructuras de resonancia. No podemos "mover" los enlaces dobles, como hicimos con el benceno, ya que las posiciones de los átomos de hidrógeno dictan posiciones específicas para los enlaces dobles. No podemos representar ninguna otra estructura de Lewis para la molécula que sea razonable.

página 322 La carga formal de cada átomo aparece abajo:

La primera estructura muestra a cada átomo con una carga formal de cero y por lo tanto es la mejor estructura de Lewis. La segunda muestra una carga formal positiva para un átomo de oxígeno, el cual es un átomo muy electronegativo y ésta no es una situación favorable.

página 325 La atomización del etano produce $2\,C(g) + 6\,H(g)$. En este proceso, se rompen seis enlaces C—H y un enlace C—C. Podemos utilizar $6D(C—H)$ para estimar la cantidad de entalpía necesaria para romper los seis enlaces C—H. La diferencia entre ese número y la entalpía de atomización es un estimado de la entalpía de enlace del C—C, $D(C—C)$.

Capítulo 9

página 344 (arriba) La octaédrica. Eliminar dos átomos que son opuestos entre sí origina una geometría cuadrada plana.

página 344 (abajo) La molécula no cumple con la regla del octeto debido a que tiene diez electrones alrededor del átomo central A. Hay cuatro dominios electrónicos alrededor de A: dos enlaces sencillos, un enlace doble y un par no enlazante.

página 349 Sí. De acuerdo con una estructura de resonancia, podríamos esperar que el dominio electrónico que se debe al enlace doble "empujara" a los dominios que se deben a los enlaces sencillos, originando ángulos ligeramente distintos a los 120°. Sin embargo, debemos recordar que hay otras dos estructuras de resonancia equivalentes; cada uno de los tres átomos de O tiene un enlace doble con el N en uno de las tres estructuras de resonancia (Sección 8.6). Debido a la resonancia, los tres átomos de O son equivalentes y experimentarán la misma cantidad de repulsión, lo que origina ángulos de enlace iguales a 120°.

página 351 Es preferible un arreglo tetraédrico de dominios debido a que los ángulos de enlace son de 109.5° comparados con los ángulos de enlace de 90° de un arreglo cuadrado plano de dominios electrónicos. Los ángulos de enlace más grandes dan como resultado repulsiones más pequeñas entre los dominios electrónicos y una estructura más estable.

página 354 No. Los dipolos de enlace C—O y C—S son exactamente opuestos entre sí, como en el CO_2, pero debido a que el O y el S tienen distintas electronegatividades, las magnitudes de los dipolos de enlace serán diferentes. Como consecuencia, los dipolos de enlace no se cancelarán entre sí y la molécula OCS tiene un momento dipolar diferente de cero.

página 357 Disminuiría. La figura 9.15 muestra que la energía potencial del sistema aumenta cuando la longitud del enlace H—H es más corta que la posición de equilibrio del enlace H—H. La longitud del enlace H—H de equilibrio corresponde al sistema en su estado de menor energía y cualquier otra longitud de enlace H—H corresponde a intensidades de enlace H—H más débiles.

página 358 (arriba) Los tres orbitales $2p$ son equivalentes entre sí; sólo difieren en sus orientaciones. Por lo tanto, los dos enlaces Be—F serían equivalentes. Como los orbitales p son perpendiculares uno de otro, esperaríamos un ángulo de enlace F—Be—F de 90°. De forma experimental se sabe que el ángulo de enlace es de 180°.

página 358 (abajo) El orbital p no hibridado se orienta perpendicularmente al plano definido por los tres híbridos sp^2 (arreglo de lóbulos trigonal plano), con un lóbulo en cada lado del plano.

página 363 La molécula no debe ser lineal. Como hay tres dominios electrónicos alrededor de cada átomo de N, esperamos una hibridación sp^2 y ángulos de enlace H—N—N de aproximadamente 120°. Se espera que la molécula sea plana; los orbitales no hibridados $2p$ de los átomos de N pueden formar un enlace π sólo si los cuatro átomos se encuentran en el mismo plano. Puede observar que hay dos formas en las que los átomos de H pueden acomodarse: pueden estar en el mismo lado del enlace N═N o en extremos opuestos del enlace N═N.

página 370 La molécula se separaría. Con un electrón en el OM de enlace y uno en el OM de antienlace, no hay estabilización neta de electrones con respecto a los dos átomos de H separados.

página 372 Sí. En el Be_2^+ habrían dos electrones en el OM σ_{2s} pero sólo un electrón en el OM σ^*_{2s} y, por lo tanto, predecimos que el ion tiene un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Debe existir (y en realidad así es).

página 377 No. Si el OM σ_{2p} tuviera menos energía que los OM π_{2p} esperaríamos que el OM σ_{2p} alojara dos electrones y que los OM π_{2p} alojaran un electrón cada uno, con el mismo espín. La molécula por lo tanto sería paramagnética.

Capítulo 10

página 395 La razón principal es la distancia relativamente larga entre las moléculas de los gases. Cada molécula actúa casi de forma independiente de las otras moléculas.

página 396 La altura de la columna disminuye debido a que la presión atmosférica disminuye conforme aumenta la altitud.

página 400 (arriba) Conforme aumenta la presión, el volumen disminuye. Duplicar la presión ocasiona que el volumen disminuya a la mitad de su valor original.

página 400 (abajo) El volumen disminuye, pero no hasta la mitad debido a que el volumen es proporcional a la temperatura en la escala Kelvin, pero no en la escala Celsius.

página 403 Como 22.4 L es el volumen de un mol de gas a TPS, contiene el número de Avogadro de moléculas, 6.022×10^{23}.

página 407 Debido a que el agua tiene una masa molar menor (18.0 g/mol) que el N_2 (28.0 g/mol), el vapor de agua es menos denso. Observe que la densidad es proporcional a la masa molar de un gas, como muestra la ecuación 10.10.

página 410 De acuerdo con la ley de Dalton de las presiones parciales, la presión debida al N_2 (su presión parcial) no cambia. Sin embargo, la presión total que se debe a las presiones parciales tanto del N_2 como del O_2 aumentan.

página 414 Las energías cinéticas promedio sólo dependen de la temperatura y no de la identidad del gas. Por lo tanto, la tendencia en las energías cinéticas promedio es HCl (298 K) = H_2 (298 K) < O_2 (350 K).

página 415 Velocidad promedio: $HCl < O_2 < H_2$. La energía cinética promedio (ε) de las moléculas de un gas en una muestra es $\varepsilon = \frac{1}{2} m\mu^2$, donde μ es la raíz de la velocidad cuadrática media (rms) y m es la masa de una molécula. La rms no es lo mismo que la velocidad promedio, aunque son muy parecidas. Entonces, la rms de una muestra de gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de m,

$$\mu = \sqrt{\frac{2}{m}\varepsilon}.$$

Entre mayor es la masa de una partícula de gas, menor es la rms y la velocidad promedio. A la misma temperatura, todos los gases tienen la misma energía cinética promedio y ε es una constante para los tres gases. Los gases están clasificados en orden creciente de velocidad promedio (m decreciente).

página 420 (a) La trayectoria libre media disminuye debido a que las moléculas están demasiado juntas. (b) No hay efecto. Aunque las moléculas se mueven más rápido a temperaturas más elevadas, no están muy juntas.

página 421 (b) Los gases se desvían más del comportamiento ideal a temperaturas bajas y altas presiones. Entonces, el gas helio se desviaría más del comportamiento ideal a 100 K (la temperatura más baja mencionada) y a 5 atm (la presión más elevada mencionada).

página 422 El hecho de que los gases reales se desvíen del comportamiento ideal puede atribuirse a los tamaños finitos de las moléculas y a las atracciones que existen entre las moléculas.

Capítulo 11

página 439 (a) En un gas la energía de atracción es menor que la energía cinética promedio. (b) En un sólido, la energía de atracción es mayor que la energía cinética promedio.

página 440 $Ca(NO_3)_2$ en agua. El CH_3OH es una sustancia molecular y un no electrolito. Cuando se disuelve en agua, no hay iones presentes. $Ca(NO_3)_2$ es un compuesto iónico y un electrolito fuerte. Cuando se disuelve en agua, los iones Ca^{2+} y los iones NO_3^- interactúan con las moléculas de agua polares por medio de fuerzas de atracción ion-dipolo.

página 441 La magnitud de la fuerza dipolo-dipolo depende tanto de la magnitud de los dipolos como de la distancia entre los dipolos. No podemos juzgar la distancia a partir de la tabla 11.2, pero vemos que el acetonitrilo tiene el momento dipolar más grande y el punto de ebullición más elevado, lo que sugiere que las atracciones dipolo-dipolo son las más grandes para esa sustancia.

página 442 (a) La polarizabilidad aumenta en orden de tamaño molecular y peso molecular crecientes: $CH_4 < CCl_4 < CBr_4$. (b) La intensidad de las fuerzas de dispersión sigue el mismo orden: $CH_4 < CCl_4 < CBr_4$.

página 446 En casi todas las sustancias, la fase sólida es más densa que la fase líquida. Sin embargo, en el caso del agua la fase sólida es menos densa que la líquida.

página 448 (arriba) (a) Tanto la viscosidad como la tensión superficial disminuyen cuando la temperatura aumenta, debido al aumento del movimiento molecular. (b) Ambas propiedades aumentan conforme la intensidad de las fuerzas intermoleculares aumenta.

página 448 (abajo) Las intensidades de las fuerzas de cohesión y adhesión son iguales.

página 450 Fusión, endotérmico.

página 455 CCl_4. Ambos compuestos son no polares. En consecuencia, sólo existen fuerzas de dispersión entre las moléculas. Como estas fuerzas son más fuertes en el caso del CBr_4 que es más pesado y más grande que el CCl_4, el CBr_4 tiene una presión de vapor menor que el CCl_4. La sustancia con la presión de vapor más grande a una temperatura dada es más volátil. Por lo tanto, el CCl_4 es más volátil que el CBr_4.

página 457 La línea se inclina hacia la derecha cuando aumenta la presión debido a que un líquido es más denso que un gas.

página 460 Los sólidos cristalinos se funden a una temperatura específica, mientras que los amorfos tienden a fundirse en un intervalo de temperatura.

página 461 La densidad es la masa de la celda unitaria en gramos dividida por el volumen de la celda unitaria en cm^3. Calculamos la masa total de la celda unitaria sumando las masas atómicas (uma) del número neto de átomos contenidos dentro de la celda unitaria. La masa se convierte en gramos utilizando la equivalencia de 1 gramo igual a 6.02×10^{23} uma. El volumen de la celda unitaria es la longitud × ancho × altura. Suponiendo una celda cúbica unitaria, la longitud de un lado se eleva al cubo. El volumen se convierte a unidades de cm^3. Después se calcula la densidad.

página 464 A mayor número de coordinación de las partículas de un cristal, mayor la eficiencia de empaquetamiento.

página 466 C_6H_6. Los sólidos moleculares están formados por moléculas o átomos no metálicos. Como el Co es un metal y el K_2O es una sustancia iónica, no forman sólidos moleculares. Sin embargo, el C_6H_6 es una sustancia molecular y forma un sólido molecular.

Capítulo 12

página 502 Sí, la molécula tiene tanto grupos $—NH_2$ como —COOH los cuales pueden reaccionar como en el nylon para formar un polímero.

página 503 El acetato de vinilo interfiere con las interacciones intermoleculares entre las cadenas adyacentes de etileno, y por lo tanto se reduce la cristalinidad y el punto de fusión.

Capítulo 13

página 529 La energía de red del NaCl(s) debe superarse para separarlo en iones Na^+ y Cl^- y dispersarlos en un disolvente. El C_6H_{14} es un hidrocarburo no polar y las moléculas C_6H_{14} se mantienen muy juntas por fuerzas de dispersión de London. Un ion normalmente no es atraído por una molécula no polar (en ocasiones puede existir una interacción débil ion inducido dipolo). Entonces, la energía necesaria para separar a los iones del NaCl no se recupera en la forma de interacciones ion-C_6H_{14} y evita que el NaCl se disuelva en C_6H_{14}.

página 531 **(a)** exotérmico, **(b)** endotérmico.

página 532 No, ya que el AgCl no se dispersa a través de la fase líquida.

página 535 No. La concentración del acetato de sodio es más elevada que el valor estable de equilibrio, por lo que parte del soluto disuelto sale de la disolución cuando una semilla de cristal inicia el proceso. La concentración del acetato de sodio al final alcanza su valor de equilibrio.

página 538 Considerablemente menor, ya que no habrían más enlaces por puente de hidrógeno con el agua.

página 541 Los gases disueltos son menos solubles conforme aumenta la temperatura y comienzan a escapar a una temperatura menor al punto de ebullición del agua. Además, el oxígeno adsorbido en la superficie de la cacerola comienza a escapar cuando aumenta la temperatura.

página 542 230 ppm (1 ppm es 1 parte en 10^6). 2.30×10^8 ppb (1 ppb es 1 parte en 10^9).

página 544 En el caso de las disoluciones diluidas las dos unidades de concentración son casi iguales numéricamente.

La molaridad es el número de moles de soluto por litro de disolución. La molalidad es el número de moles de soluto por kilogramo de disolvente. En un litro de disolución por lo regular habrá menos de 1 kg de agua, ya que el soluto ocupa parte del volumen. Sin embargo, en las disoluciones diluidas las dos relaciones son prácticamente iguales.

página 547 La ley de Raoult es $P_A = X_A P_A^\circ$. A partir de esta relación vemos que conforme disminuye la fracción molar de disolvente, X_A (aumentando la fracción molar de soluto), disminuye la presión parcial ejercida por el vapor del disolvente, P_A. El soluto con la mayor fracción molar ocasionará una reducción mayor en P_A. Cuando 1 mol de NaCl se disuelve en agua forma un mol de iones Na^+ y un mol de iones Cl^-, mientras que 1 mol de $C_6H_{12}O_6$ no se disocia debido a que es un no electrolito. Por lo tanto, la fracción molar de NaCl es el doble de la de $C_6H_{12}O_6$ y la disolución de NaCl tiene una disminución mayor de la presión de vapor. Podemos deducir una relación útil a partir de la ley de Raoult: $\Delta P_A = X_B P_A^\circ$ donde ΔP_A es la presión del disolvente disminuyendo y X_B es la fracción molar de soluto.

página 548 P_A° es la presión de vapor del disolvente puro y P_A es la presión de vapor del disolvente cuando un soluto está presente.

página 549 No necesariamente; si el soluto se disocia en partículas, podría tener una molalidad menor y ocasionar un aumento de 0.51 °C. La molalidad total de todas las partículas en la disolución es 1 *m*.

página 553 La disolución 0.20 *m* es hipotónica con respecto a la disolución 0.5 *m*. Una disolución hipotónica tiene la presión osmótica más baja de las dos disoluciones.

página 555 Tendrían la misma presión osmótica debido a que tendrían la misma concentración total de partículas disueltas.

página 558 Las gotas más pequeñas tienen las cargas negativas debido a los iones estereato incrustados y por lo tanto se repelen entre sí.

Capítulo 14

página 575 Al aumentar la presión parcial de un gas aumenta el número de moléculas de gas en un volumen dado y, por lo tanto, aumenta la concentración del gas. Las velocidades por lo general aumentan cuando aumentan las concentraciones de los reactivos.

página 577 La velocidad de una reacción se mide por medio del cambio en la concentración de un reactivo en una unidad de tiempo dada. Conforme avanza la reacción, la concentración de un reactivo disminuye. Conforme disminuye la concentración de un reactivo, disminuye la frecuencia con la que las partículas de reactivo colisionan entre sí, lo que da como resultado un cambio más pequeño en la concentración del reactivo y por lo tanto una disminución en la velocidad de reacción.

página 578 El tamaño del triángulo es principalmente cuestión de conveniencia. Dibujar un triángulo más grande arrojará valores más grandes tanto de $\Delta[C_4H_9Cl]$ como de Δt, pero su relación, $\Delta[C_4H_9Cl]/\Delta t$, permanece constante. Por lo tanto, la pendiente calculada es independiente del tamaño del triángulo.

página 581 (a) La ley de velocidad de cualquier reacción química es la ecuación que relaciona las concentraciones de los reactivos con la velocidad de la reacción. La forma general de una ley de velocidad está dada por la ecuación 14.7. (b) La cantidad *k* de cualquier ley de velocidad es la constante de velocidad.

página 582 (a) La ley de velocidad es de segundo orden con respecto al NO, de primer orden con respecto al H_2 y de tercer orden general. (b) No. Duplicar la [NO] ocasionará que la velocidad aumente en cuatro veces, mientras que duplicar la $[H_2]$ simplemente duplicará la velocidad.

página 587 En (a) la intersección es la presión parcial inicial del CH_3CN, 150 torr. En (b) es el logaritmo natural de esta presión, ln(150) = 5.01.

página 590 Conforme avanza la reacción, la concentración del reactivo disminuye. Al final de cada vida media la sustancia pierde la mitad de su cantidad inicial al comienzo de cada vida media. Al final de la primera vida media, la sustancia pierde 5.0 g y quedan 5.0 g. Al final de la segunda vida media quedan 2.5 g y al final de la tercera quedan 1.3 g (valor redondeado). En general, la cantidad restante de una sustancia después de *n* vidas medias es: (cantidad inicial)$\left(\frac{1}{2^n}\right)$.

página 591 De acuerdo con la ecuación 14.17 la vida media de una reacción de segundo orden depende en forma inversa de la concentración del reactivo al inicio de cada reacción de vida media. Al final de cada vida media, la concentración del reactivo se reduce y por lo tanto la vida media es más grande para la siguiente reacción. Es decir, la vida media de una reacción de segundo orden aumenta durante el transcurso de la reacción.

página 592 Las moléculas deben colisionar para que reaccionen.

página 594 Las moléculas no deben tan sólo colisionar para reaccionar, también deben hacerlo en la orientación adecuada y con una energía mayor que la energía de activación de la reacción.

página 598 Como la reacción elemental involucra a dos moléculas, es bimolecular.

página 601 La ley de velocidad depende no sólo de la reacción general, sino de la etapa más lenta en el mecanismo.

página 606 Por lo general un catalizador disminuye la energía de activación, proporcionando una trayectoria distinta (un mecanismo diferente) de menor energía para la reacción.

página 608 Un catalizador heterogéneo es más fácil de recuperar. Se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos y por lo tanto existe una mezcla heterogénea. Por lo general un catalizador heterogéneo es un sólido y los reactivos se encuentran en fase líquida o gaseosa. Un catalizador heterogéneo se identifica como una fase separada de la mezcla y un método experimental, como la filtración, puede diseñarse para recuperarlo. En una mezcla homogénea, un sistema de una fase, el catalizador está disperso de forma uniforme a través de la mezcla y su identificación y recuperación es un proceso más complejo.

página 610 (a) sitio activo, (b) sustrato.

Capítulo 15

página 630 (arriba) (a) Las velocidades de reacciones opuestas son iguales. (b) Si la etapa directa es más rápida que la inversa, $k_f > k_r$ y la constante, la cual es igual a k_f/k_r, será mayor que 1.

página 630 (abajo) El hecho de que las concentraciones ya no cambien con el tiempo indica que se ha alcanzado el equilibrio.

página 633 (arriba) Es independiente de las concentraciones iniciales de reactivos y productos.

página 633 (abajo) Representan las constantes de equilibrio. K_c se obtiene cuando las concentraciones de equilibrio expresadas en molaridad son sustituidas en la expresión de la constante de equilibrio. K_p se obtiene cuando las presiones parciales de equilibrio expresadas en atmósferas son sustituidas en la expresión.

página 635 0.00140 M/1 M = 0.00140 (sin unidades).

página 638 Debido a que los coeficientes de la ecuación han sido multiplicados por 3, los exponentes de K_p también se multiplican por 3, por lo que la magnitud de la constante de equilibrio será $(K_p)^3$.

página 639 Debido a que el H_2O puro líquido se omite en la expresión de la constante de equilibrio, $K_p = P_{H_2O}$. Por lo tanto, a cualquier temperatura dada, la presión de vapor de equilibrio es una constante.

página 641 $K_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$. El agua es el disolvente y se excluye de la expresión de la constante de equilibrio.

página 649 (a) El equilibrio se desplaza hacia la derecha, utilizando parte del O_2 añadido y se forma NO_2. (b) El equilibrio se desplaza hacia la izquierda, formando más NO para reemplazar parte del NO que fue extraído.

página 650 Al aumentar el volumen del sistema se disminuye la presión total del gas. El sistema ya no se encuentra en equilibrio y responde a este estrés favoreciendo el lado del equilibrio que contrarresta el efecto del cambio. La presión total del gas está directamente relacionada con el número total de moléculas de gas en el sistema. Como hay tres moléculas de gas en el lado izquierdo de la ecuación y sólo dos en el derecho, la posición de equilibrio se desplaza hacia la izquierda. Este cambio aumenta el número total de moléculas de gas, convirtiendo al SO_3 en SO_2 y O_2, y también aumenta la presión total del gas hasta que el equilibrio se restablece.

página 652 La evaporación es un proceso endotérmico. El aumento de la temperatura de un proceso endotérmico desplaza el equilibrio hacia la derecha y se forma más producto. Debido a que el producto de la evaporación es vapor, la presión de vapor aumenta.

página 655 No; los catalizadores no tienen efecto sobre la posición de un equilibrio, aunque afectan la rapidez con que se alcanza éste.

Capítulo 16

página 668 El ion H^+ para los ácidos y el ion OH^- para las bases.

página 670 El NH_3 es la base ya que acepta un H^+ del HSO_4^- cuando la reacción se mueve desde el lado izquierdo de la ecuación hacia el lado derecho.

página 672 El HNO_3 es un ácido fuerte, lo que significa que el NO_3^- tiene una basicidad insignificante. En la mayoría de las preguntas que involucran la base conjugada de un ácido fuerte asumimos que ésta afecta la concentración de los iones hidrógeno o hidróxido de una disolución.

página 676 (a) La disolución es neutra, $[H^+] = [OH^-]$. (b) El pH aumenta conforme la $[OH^-]$ aumenta.

página 678 (arriba) pH = 14.00 − 3.00 = 11.00. La disolución es básica debido a que el pH > 7.

página 678 (abajo) A partir de la figura 16.7 vemos que el pH debe estar por arriba de 8, lo que significa que la disolución es básica.

página 681 Como el CH_3^- es la base conjugada de una sustancia que tiene una acidez insignificante, el CH_3^- debe ser una base fuerte. Las bases más fuertes que el OH^- extraen H^+ de las moléculas de agua: $CH_3^- + H_2O \longrightarrow CH_4 + OH^-$.

página 685 Debido a que los ácidos débiles en general experimentan muy poca ionización, con frecuencia menos del 1%. Por lo regular hacemos una suposición y luego comprobamos su validez de acuerdo con la concentración de la base conjugada formada en los cálculos. Si ésta es ≤5% de la concentración inicial del ácido débil, utilizaremos la suposición. Si no es así, tenemos que realizar un cálculo exacto.

página 688 Ésta es la constante de disociación ácida para la pérdida del tercer y último protón del H_3PO_4: $HPO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + PO_4^{3-}(ac)$.

página 696 Como el ion NO_3^- es la base conjugada de un ácido fuerte, no afectará el pH (el NO_3^- tiene una basicidad insignificante). Debido a que el ion CO_3^{2-} es la base conjugada de un ácido débil, éste afectará el pH aumentándolo.

página 697 El K^+, un catión metálico alcalino, no afecta el pH. La mayoría de los iones de metales de transición con una carga 2+ o más forman disoluciones ácidas.

página 700 El aumento de la acidez al descender por un grupo se debe principalmente a la disminución de la fuerza de enlace H—X. La tendencia a lo largo de un periodo se debe principalmente al aumento de electronegatividad de X, lo que debilita el enlace H—X.

página 703 El grupo carboxilo, —COOH.

página 704 Debe tener un par de electrones no compartidos los cuales pueden ser compartidos con otro átomo.

página 706 El Fe^{3+}, ya que tiene la carga más elevada. La relación $\frac{Z_+}{r_+}$ es un indicador que podemos utilizar para comparar las capacidades relativas de los cationes para formar disoluciones ácidas. Entre más grande sea la relación para un catión, mayor es su tendencia a reaccionar con agua y a formar una disolución ácida. Observe que un radio grande y una carga positiva pequeña para un ion como el Na^+, resulta en un valor pequeño en el radio. El Na^+ no presenta reacción con el agua para formar una disolución ácida. El Fe^{3+} tiene una carga grande y un tamaño de ion relativamente pequeño, por lo tanto, tendrá un valor grande para el radio.

Capítulo 17

página 723 (arriba) (a) $[NH_4^+] = 0.10$ M; $[Cl^-] = 0.10$ M; $[NH_3] = 0.12$ M. (b) Cl^-, (c) Ecuación 17.2.

página 723 (abajo) El HNO_3 y el NO_3^-. Éste es un ácido fuerte y su base conjugada. Las disoluciones amortiguadoras están formadas por ácidos débiles y sus bases conjugadas. El ion NO_3^- es tan sólo un espectador en cualquier química ácido-base y por lo tanto no es efectivo para controlar el pH de una disolución.

página 724 (a) El OH^- del NaOH (una base fuerte) reacciona con el miembro ácido de la disolución amortiguadora ($HC_2H_3O_2$), extrayendo un protón. Entonces la $[HC_2H_3O_2]$ disminuye y la $[C_2H_3O_2^-]$ aumenta. (b) El H^+ del HCl (un ácido fuerte) reacciona con el miembro básico de la disolución amortiguadora ($C_2H_3O_2^-$). Entonces, la $[C_2H_3O_2^-]$ disminuye y la $[HC_2H_3O_2]$ aumenta.

página 727 La disolución resistirá de forma más efectiva a un cambio en cualquier dirección cuando su pH = pK_a. Así, el pH óptimo es pH = $pK_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$, y el rango de pH de la disolución amortiguadora es de aproximadamente 4.7 ± 1.

página 730 El pH aumenta. Cuando el NaOH, el titulante, se agrega a la disolución de HCl, ocurre una reacción de neutralización ácido fuerte-base fuerte. La cantidad del ion hidrógeno disminuye y el pH aumenta.

página 733 pH = 7. La neutralización de un ácido fuerte y una base fuerte en el punto de equivalencia da una disolución de una sal y agua. La sal contiene iones que no cambian el pH del agua.

página 737 (arriba) La parte casi vertical de la curva de titulación en el punto de equivalencia es más pequeña para la titulación ácido débil-base fuerte, y pocos indicadores experimentan su cambio de color dentro de este estrecho rango.

página 737 (abajo) La siguiente curva de titulación muestra la titulación de 25 mL de Na_2CO_3 con HCl, ambos con concentraciones 0.1 *M*. La reacción general entre los dos es

$$Na_2CO_3(ac) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow 2\,NaCl(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

El pH inicial [sólo carbonato de sodio en agua] es casi 11 debido a que el CO_3^{2-} es una base débil en agua. La gráfica muestra dos puntos de equivalencia, **A** y **B**. El primer punto, A, se alcanza en un punto de aproximadamente 9:

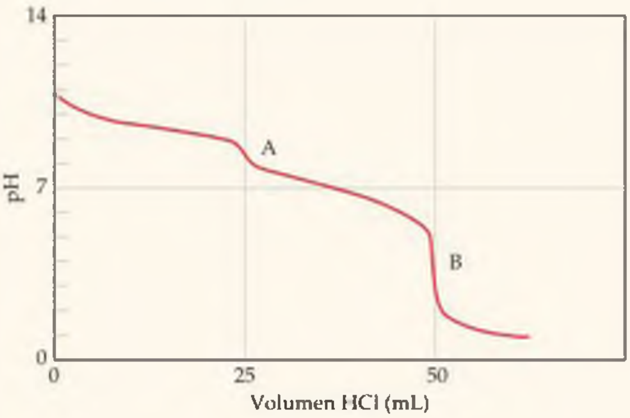
$$Na_2CO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + NaHCO_3(ac)$$

El HCO_3^- es débilmente básico en agua, y es una base más débil que el ion carbonato.

El segundo punto, B, se alcanza en un pH de aproximadamente 4:

$$NaHCO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

El H_2CO_3, un ácido débil, se forma y se descompone en dióxido de carbono y agua.



página 739 Como los tres compuestos producen el mismo número de iones, sus solubilidades relativas corresponden directamente a sus valores de K_{ps} y el compuesto con el valor más grande de K_{ps} es el más soluble, AgCl.

página 750 Son insolubles en agua pero se disuelven en presencia de un ácido o una base.

página 753 Una elevada concentración de H_2S y una baja concentración de H^+ (es decir, pH alto) desplazará el equilibrio hacia la derecha, reduciendo la $[Cu^{2+}]$.

página 754 La disolución debe contener uno o más de los cationes del grupo 1 del esquema de análisis cualitativo que aparece en la figura 17.22: Ag^+, Pb^{2+} o Hg_2^{2+}.

Capítulo 18

página 773 Parece que el área de la curva de arriba a la izquierda de la parte visible es aproximadamente el doble del área de la curva de abajo. La curva superior corresponde a la radiación en la parte "superior" de la atmósfera, y la curva de abajo corresponde a la radiación en el nivel del mar; por lo tanto, estimamos que cerca de la mitad de la luz ultravioleta que llega a la Tierra desde el Sol es absorbida por la atmósfera superior y no llega al suelo.

página 775 El Cl atómico es el catalizador. En la ecuación 18.6, el Cl atómico es producido por la reacción de los CFC con radiación solar con longitudes de onda en el intervalo de los 190 a 225 nm. El Cl atómico es un catalizador para la reacción general que aparece en la ecuación 18.10. La secuencia de reacciones arriba de la ecuación 18.10 muestra al Cl atómico reaccionando y reformándose, lo cual es una característica de un catalizador.

página 778 El SO_2 de la atmósfera reacciona con oxígeno para formar SO_3. El SO_3 reacciona con agua en la atmósfera para formar H_2SO_4. Al aire que contiene ácido sulfúrico se le llama "lluvia ácida" debido a que la presencia de ácido sulfúrico baja el pH a aproximadamente 4.

página 780 La ecuación 18.13.

página 783 A mayor humedad del aire, mayor cantidad de vapor de agua en la atmósfera. El vapor de agua absorbe radiación infrarroja y en la noche irradia parte de la energía infrarroja absorbida de nuevo hacia la superficie de la Tierra. Esto calienta la superficie y ayuda a reducir el frío de la noche.

página 786 Los materiales orgánicos biodegradables consumen el oxígeno del agua. Una disminución en la concentración del oxígeno del agua almacenada en un recipiente cerrado durante cinco días muestra una presencia importante de estos materiales.

página 790 Así como con muchas otras cosas, al seleccionar procesos de la química verde hay ventajas y desventajas. Sí, se espera que un aumento de CO_2 origine un calentamiento global; sin embargo, la fuente principal de CO_2 es la combustión de combustibles fósiles. Si podemos reducir la cantidad de CO_2 que entra a la atmósfera de esa fuente, tal vez podamos utilizar CO_2 supercrítico o líquido en los procesos industriales, los cuales son más seguros que otros químicos para los trabajadores y forman productos secundarios menos dañinos. El agua supercrítica (o sólo líquida) sería una mejor opción en cuestiones ambientales, si el proceso industrial que desea cambiar aún funciona con agua como disolvente.

Capítulo 19

página 804 No, los procesos no espontáneos pueden ocurrir siempre y cuando reciban de forma continua cierta ayuda externa. Entre los ejemplos de procesos no espontáneos con los que podríamos estar familiarizados se encuentran la construcción de una pared de ladrillos y la electrólisis del agua para formar hidrógeno y oxígeno gaseosos.

página 805 No. Sólo por el hecho de que el sistema se restablezca a su condición original no significa que los entornos también se restablecieron a su condición original.

página 807 ΔS no sólo depende de q sino de q_{rev}. Aunque hay muchas trayectorias posibles que podría tomar un sistema desde su estado inicial hasta su estado final, siempre hay únicamente una trayectoria isotérmica reversible entre los dos estados. Por lo tanto, el ΔS sólo tiene un valor particular sin importar la trayectoria tomada entre estados.

página 809 Debido a que la oxidación es un proceso espontáneo, el ΔS_{univ} debe ser positivo. Por lo tanto, la entropía del entorno debe aumentar y ese incremento debe ser mayor que la disminución de la entropía del sistema.

página 810 Una molécula puede vibrar (los átomos se mueven uno con respecto a otro) y rotar (dar vueltas), mientras que un solo átomo no puede experimentar estos movimientos.

página 811 $S = 0$, según la ecuación 19.5 y el hecho de que $\ln 1 = 0$.

página 817 Debe ser un cristal perfecto a 0 K (tercera ley de la termodinámica), lo que significa que sólo tiene un microestado permitido.

página 819 Depende de si el sistema es abierto, cerrado o aislado. En el caso de un sistema abierto o cerrado, el ΔS_{surr} siempre

aumenta. El cambio de entropía del entorno de un proceso isotérmico es $\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{-q_{\text{sis}}}{T}$. La energía desarrollada por un sistema abierto o cerrado se transfiere hacia el entorno y $-q_{\text{sis}}$ es un número positivo. Entonces el $\Delta S_{\text{entorno}}$ es un número positivo y la entropía del entorno aumenta. Si se trata de un sistema aislado, entonces la energía no se transfiere hacia el entorno y la entropía del entorno permanece sin cambios.

página 820 En cualquier proceso espontáneo la entropía del universo aumenta. En cualquier proceso espontáneo que ocurre a temperatura constante, la energía libre del sistema disminuye.

página 822 Indica que el proceso al que se refiere la cantidad termodinámica ha ocurrido bajo condiciones estándar, como resume la tabla 19.3.

página 825 Por arriba del punto de ebullición, la evaporación es espontánea y $\Delta G < 0$. Por lo tanto, $\Delta H - T\Delta S < 0$ y $\Delta H < T\Delta S$.

Capítulo 20

página 845 Al oxígeno primero se le asigna un número de oxidación de -2. El nitrógeno debe tener un número de oxidación de $+3$ para que la suma de los números de oxidación sea igual a -1, la carga del ion.

página 848 No. Los electrones deben aparecer en las dos medias reacciones pero se cancelan cuando las medias reacciones se suman adecuadamente. Es decir, la media reacción de oxidación y la media reacción de reducción deben mostrar el mismo número de electrones, pero en diferentes lados de la flecha. Los electrones se cancelan cuando las dos medias reacciones se suman.
Entonces, cuando balancea una ecuación redox y se encuentra con electrones en cualquier lado de la flecha de reacción cuando ya ha terminado, sabe que debe regresarse y verificar su trabajo.

página 853 El ánodo es en donde ocurre la oxidación. Como los electrones están siendo eliminados del ánodo, los aniones con carga negativa deben migrar hacia el ánodo para mantener el balance de cargas.

página 854 Los átomos de zinc en la superficie pierden dos electrones y forman iones Zn^{2+}, los cuales van y vienen en la disolución. La superficie de electrodo se llena de hoyos y el tamaño del electrodo disminuye conforme avanza la reacción.

página 855 Sí. Una reacción redox en una celda con un potencial positivo es espontánea.

página 858 1 atm de presión de $Cl_2(g)$ y una disolución 1 M de $Cl^-(ac)$.

página 859 Verdadera. $E°_{\text{cel}} = E°_{\text{red}}$ (cátodo) $- E°_{\text{red}}$ (ánodo) para una celda en condiciones de estado estándar. $E°_{\text{cel}}$ es una medida de la fuerza impulsora neta de la reacción de óxido-reducción general; por lo tanto, entre más pequeño es el número, más pequeña es la fuerza impulsora neta de la reacción general de óxido-reducción.

página 863 El Pb(s) es más fuerte debido a que se encuentra arriba del Hg(l) en la serie de actividad, lo que significa que pierde electrones con más facilidad.

página 876 Al, Zn. Ambos son más fáciles de oxidar que el Fe.

Capítulo 21

página 895 El número de masa disminuye en 4.

página 897 Sólo el neutrón, ya que es la única partícula neutra mencionada.

página 898 En la figura 21.2 observamos que el centro del cinturón de estabilidad para un núcleo que contiene 70 protones se encuentra en aproximadamente 102 neutrones.

página 903 Los aceleradores de partículas están diseñados para acelerar partículas con una carga. Los aceleradores normales de partículas no pueden acelerar neutrones, los cuales no son partículas con carga. Los neutrones de rápido movimiento en general se forman por protones de alta energía que se estrellan dentro de un núcleo, lo que da como resultado la emisión de un número de partículas de rápido movimiento, incluyendo los neutrones.

página 906 (arriba) La desintegración radiactiva espontánea es un proceso unimolecular: A $\longrightarrow$ Productos. La ley de velocidad que se ajusta a esta observación es una ley de velocidad de primer orden, velocidad $= k[A]$. Un proceso cinético de segundo orden tiene una velocidad $= k[A]^2$ y la reacción elemental es bimolecular: A + A $\longrightarrow$ Productos. Un proceso cinético de orden cero tiene una velocidad $= k$, y la velocidad no cambia hasta que el reactivo limitante se consume por completo. Las dos últimas leyes de velocidad no se ajustan a un proceso unimolecular.

página 906 (abajo) (a) Sí; al duplicar la masa se duplicaría la cantidad de radiactividad de la muestra, como muestra la ecuación 21.18. (b) No; cambiar la masa no cambiaría la vida media, como muestra la ecuación 21.20.

página 909 No. Las partículas alfa son absorbidas con más facilidad por la materia que los rayos beta o gamma. Los contadores Geiger deben calibrarse para la radiación que acostumbran detectar.

página 913 No. Los núcleos estables que tienen números de masa de aproximadamente 100 son los núcleos más estables. No podrían formar a un núcleo aún más estable con una liberación de energía resultante.

Capítulo 22

página 933 No. El fósforo, al ser un elemento del tercer periodo, no tiene la capacidad de formar enlaces π fuertes. En cambio, existe como un sólido en el que los átomos de fósforo están individualmente unidos entre sí.

página 938 No. Como muestra la figura 22.7, la energía libre para la formación de $H_2Se(g)$ es positiva, lo que indica que la constante de equilibrio para la reacción será pequeña. (Sección 19.7).

página 943 El $NaBrO_3$ y el $NaClO_3$ deben ser agentes oxidantes fuertes debido a que el halógeno que contienen se encuentra en el estado de oxidación $+5$ y se reducen con más facilidad a un estado de oxidación menor como 0 o -1. En el apéndice encontramos que el potencial de reducción estándar en disolución ácida para el BrO_3^- es $+1.52$ V y para el ClO_3^- es $+1.47$ V. En condiciones de estado estándar, el ion bromato es un agente oxidante ligeramente mejor que el ion clorato.

página 946 El HIO_3. Observe que el yodo permanece en el estado de oxidación $+5$.

página 951 No; el número de oxidación del azufre es el mismo tanto en reactivos como en productos.

página 956 El átomo de nitrógeno en el ácido nítrico tiene un número de oxidación de $+5$ y en el ácido nitroso tiene un número de oxidación de $+3$.

página 963 El $MgCO_3(s)$. El ion bicarbonato de la sosa para lavar se ioniza para formar un protón y el ion CO_3^{2-}. El Mg^{2+} reacciona con el CO_3^{2-} para precipitar $MgCO_3$.

Capítulo 23

página 984 No. El CaO contiene un metal que es demasiado activo para reducirse con CO. Sí. El Ag_2O debe reducirse fácilmente con CO debido a que el Ag no es un metal activo.

página 987 El oro es el agente reductor, se oxida de un estado de oxidación de 0 a +1. El oxígeno disuelto es el agente oxidante, se reduce de un estado de oxidación de 0 a −2.

página 988 Al_2O_3.

página 989 Na^+ y Cl^-.

página 990 Conductividad iónica. Charles Hall necesitaba una sal iónica que se fundiera para formar un medio conductivo, óxido de aluminio disuelto, y que no interfiriera con la electrólisis. Los iones se mueven hacia el ánodo y el cátodo en la disolución de la sal fundida y los electrones en el circuito externo de la celda.

página 991 Cu^{2+} y el H^+ como cationes, y el SO_4^{2-} como el anión.

página 995 El Hg. El Hg tiene más electrones de valencia por átomo que el W y además se encuentra a la derecha de los elementos que están a la mitad de los grupos de transición. Por lo tanto el Hg tiene más orbitales de antienlace ocupados. El W se encuentra a la izquierda de los elementos que están a la mitad y no tiene orbitales de antienlace ocupados. El Hg, con orbitales de antienlace ocupados, debe tener enlaces más débiles entre átomos, comparado con la estructura de enlace del W. El Hg es un líquido a temperatura ambiente y tiene un punto de fusión de −38.8 °C y el W es un sólido a temperatura ambiente y tiene un punto de fusión de 3422 °C.

página 997 Una intersticial, ya que el B es mucho más pequeño que el Pd.

página 999 El Cr tiene un radio atómico de enlace más pequeño que el Mn, como muestra la tabla 23.4. En la figura 23.19 vemos en el grupo 7B que los elementos de la tercera serie tienen radios atómicos de enlace más grandes que los de la primera serie. Por lo tanto, el Re, el cual se encuentra en la tercera serie, es más grande que el Cr o el Mn. El Cr tiene el radio atómico de enlace más pequeño.

página 1002 Sí. En la sección 6.9 esperamos que el Cr tenga una configuración electrónica de valencia externa $4s^23d^4$ y que el Cr^{3+} tenga una configuración $3d^3$. El Cr^{3+} poseería tres electrones desapareados. Nota: incluso si escribiéramos $4s^23d^1$ en lugar de $3d^3$ aún tendría un electrón desapareado.

Capítulo 24

página 1016 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}(ac) + SCN^-(ac) \longrightarrow [Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}(ac) + H_2O(l)$

página 1018 (a) tetraédrica y cuadrada plana; (b) octaédrica

página 1021 Cada NH_3 tiene un átomo donador. Como consecuencia, el ion CO_3^{2-} debe tener dos átomos donadores para dar al átomo de cobalto un número de coordinación de 6. Por lo tanto, el CO_3^{2-} actúa como un ligando bidentado.

página 1023 El ligando porfina tiene enlaces dobles conjugados que le permiten absorber fuertemente la luz de la región visible.

página 1031 Los dos compuestos tienen la misma composición y enlaces, pero son isómeros ópticos uno del otro (imágenes especulares que no se superponen). El isómero d rota hacia la derecha la luz polarizada en un plano (dextrorrotatorio), mientras que el isómero *l* rota hacia la izquierda la luz polarizada en un plano (levorrotatorio).

página 1033 (a) $[Ar]4s^23d^7$, tres electrones desapareados; (b) $[Ar]3d^6$, cuatro electrones desapareados.

página 1035 Los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$.

página 1036 El ion Ti(IV) no tiene electrones *d*, por lo que no puede haber transiciones *d*-*d*, las cuales son las responsables del color de los compuestos de metales de transición.

página 1039 El orbital d_{xy}, el cual tiene densidad electrónica en el plano *xy*, interactúa fuertemente con los cuatro ligandos que se encuentran a lo largo de los ejes *x* y *y*. Los orbitales d_{xz} y d_{yz} interactúan con menos fuerza con los ligandos de un complejo tetraédrico en comparación con un complejo octaédrico, ya que los dos ligandos a lo largo del eje vertical z son eliminados (observe que los dos orbitales tienen un componente z importante de densidad electrónica). Estas diferencias dan como resultado que el orbital d_{xy} tenga mayor energía que los orbitales d_{xz} o d_{yz}.

Capítulo 25

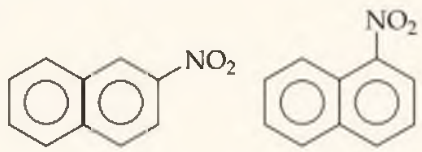
página 1053 El C═N, debido a que es un enlace doble polar. Los enlaces C—H y C—C son relativamente no reactivos.

página 1056 Dos enlaces C—H y dos enlaces C—C.

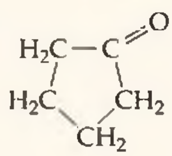
página 1059 C_3H_7. El grupo propilo se forma eliminando un átomo de hidrógeno del propano, C_3H_8.

página 1063 Sólo dos de los cuatro sitios de enlace C═C posibles son muy diferentes en una cadena de cinco átomos de carbono con un enlace doble.

página 1069



página 1074



página 1079 Los cuatro grupos deben ser diferentes entre sí.

página 1085 No. Romper los enlaces por puente de hidrógeno entre los grupos N—H y O═C de una proteína por medio de calentamiento ocasiona que la estructura de hélice α se desenrolle y la estructura de hoja β se separe.

página 1089 La forma α del enlace C—O—C. El glucógeno sirve como fuente de energía para el cuerpo, lo que significa que las enzimas del cuerpo deben poder hidrolizarlo en azúcares. Las enzimas funcionan sólo en polisacáridos que tienen enlaces α.

Glosario

acción capilar Proceso mediante el cual un líquido asciende por un tubo (de diámetro pequeño) debido a su adhesión a las paredes del tubo y a la cohesión entre sus partículas líquidas. (Sección 11.3)

acelerador de partículas Dispositivo que utiliza campos magnéticos y electrostáticos fuertes para acelerar partículas cargadas. (Sección 21.3)

ácido (Arrhenius) Sustancia que al disolverse en agua puede donar un ion H^+ (protón) y aumentar así la concentración de H^+ (*ac*). (Sección 4.3)

ácido carboxílico Compuesto que contiene al grupo funcional —COOH. (Secciones 16.10 y 25.4)

ácido conjugado Sustancia formada por la adición de un protón a una base de Brønsted-Lowry. (Sección 16.2)

ácido de Brønsted-Lowry Sustancia (molécula o ion) que actúa como donadora de protones. (Sección 16.2)

ácido de Lewis Aceptor de pares de electrones. (Sección 16.11)

ácido débil Ácido que sólo se ioniza parcialmente en agua. (Sección 4.3)

ácido desoxirribonucleico (ADN) Polinucleótido en el que el componente del azúcar es la desoxirribosa; presente en el núcleo celular. (Sección 25.10)

ácido fuerte Ácido que se ioniza completamente en agua. (Sección 4.3)

ácido poliprótico Sustancia capaz de disociar más de un protón en agua; el H_2SO_4 es un ejemplo. (Sección 16.6)

ácido ribonucléico (ARN) Polinucleótido en el que la ribosa es el azúcar componente. (Sección 25.10)

ácidos nucleicos Polímeros de alto peso molecular que transportan información genética y controlan la síntesis de proteínas. (Sección 25.10)

actividad Velocidad de desintegración de un material radiactivo, en general expresada como el número de desintegraciones por unidad de tiempo. (Sección 21.4)

adsorción Unión de moléculas a una superficie. (Sección 14.7)

afinidad electrónica Cambio de energía que ocurre cuando se añade un electrón a un átomo o ion gaseoso. (Sección 7.5)

agente de oxidación u oxidante Sustancia que es reducida, y que por lo tanto ocasiona la oxidación de alguna otra sustancia en una reacción de oxidación-reducción. (Sección 20.1)

agente quelatante Ligando polidentado que puede ocupar dos o más sitios en la esfera de coordinación. (Sección 24.2)

agente reductor, o reductor Sustancia que se oxida y, por lo tanto, ocasiona la reducción de alguna otra sustancia en una reacción de oxidación-reducción. (Sección 20.1)

agua dura Agua que contiene grandes concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+}; estos iones reaccionan con jabones para formar un material insoluble. (Sección 18.6)

aislante Material con muy poca conductividad eléctrica. (Sección 12.1)

alcanos Compuestos de carbono e hidrógeno (hidrocarburos) que sólo tienen enlaces sencillos carbono-carbono. (Secciones 2.9 y 25.2)

alcohol Compuesto orgánico que posee grupos funcionales OH. Se obtiene, al sustituir un hidrógeno en un hidrocarburo por un grupo hidroxilo (—OH). (Secciones 2.9 y 25.4)

aldehído Compuesto orgánico que contiene un grupo funcional carbonilo (C═O) que tiene unido, al menos, un átomo de hidrógeno. (Sección 25.4)

aleación Mezcla que tiene propiedades características de un metal, y que contiene más de un elemento. Con frecuencia hay un componente metálico principal, con otros elementos presentes en cantidades más pequeñas. En la naturaleza, las aleaciones son homogéneas o heterogéneas. (Sección 23.6)

aleación en disolución Aleación homogénea en la que todos los componentes están distribuidos uniformemente. (Sección 23.6)

aleación heterogénea Aleación en la que los componentes no están distribuidos de manera uniforme; en cambio, están presentes dos o más fases diferentes con composiciones características. (Sección 23.6)

aleación sustitutiva Aleación homogénea (en disolución) en la que los átomos de diferentes elementos ocupan sitios en la red de manera aleatoria. (Sección 23.6)

almidón Nombre general asignado a un grupo de polisacáridos que en las plantas actúan como sustancias de almacenamiento de energía. (Sección 25.8)

alquenos Compuestos de carbono e hidrógeno (hidrocarburos) que tienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono. (Sección 25.2)

alquinos Compuestos de carbono e hidrógeno (hidrocarburos) que tienen uno o más enlaces triples carbono-carbono. (Sección 25.2)

alrededores En termodinámica, todo lo que se encuentre fuera del sistema en estudio. (Sección 5.1)

amida Compuesto orgánico que tiene un grupo NR_2 unido a un carbonilo. (Sección 25.4)

amina Compuesto que tiene la fórmula general R_3N, donde R puede ser un H o un grupo hidrocarburo. (Sección 16.7)

aminoácido Ácido carboxílico nitrogenado que contiene un grupo amino (—NH_2) unido al átomo de carbono adyacente al grupo funcional ácido (—COOH). (Sección 25.7)

análisis cualitativo Determinación de la presencia o ausencia de una sustancia específica en una mezcla. (Sección 17.7)

análisis cuantitativo Determinación de la cantidad de una sustancia dada que se encuentra en una muestra. (Sección 17.7)

análisis dimensional Método para resolver problemas en el que las unidades se toman en cuenta a través de todos los cálculos. El análisis dimensional asegura que la respuesta final de un cálculo tenga las unidades deseadas. (Sección 1.6)

anfiprótico Se refiere a la capacidad de una sustancia de aceptar o donar un protón (H^+). (Sección 17.5)

anfotérico Capacidad de comportarse como un ácido o como una base. (Sección 17.5)

angstrom Unidad de longitud común que no pertenece al SI, denotada como Å, y que se utiliza para medir dimensiones atómicas: $1 Å = 10^{-10}$ m. (Sección 2.3)

ángulos de enlace Ángulos formados por las líneas que unen los núcleos de los átomos de una molécula. (Sección 9.1)

anhídrido ácido (óxido ácido) Óxido que reacciona con agua formando un ácido; los óxidos no metálicos solubles en agua son anhídridos ácidos. (Sección 22.5)

anhídrido básico (óxido básico) Óxido metálico que forma una base cuando se le agrega agua; los óxidos metálicos solubles son anhídridos básicos. (Sección 22.5)

anión Ion con carga negativa. (Sección 2.7)

ánodo Electrodo en el que se efectúa la oxidación. (Sección 20.3)

antiferromagnetismo Forma de magnetismo en la que el espín de electrones no apareados de sitios adyacentes apunta en direcciones opuestas y cancela el efecto del otro. (Sección 23.8)

atmósfera (atm) Unidad de presión igual a 760 torr; 1 atm = 101.325 kPa. (Sección 10.2)

átomo Partícula neutra más pequeña representativa de un elemento y que conserva todas sus propiedades. (Secciones 1.1 y 2.1)

átomo donante Átomo de un ligando que se enlaza al metal. (Sección 24.1)

autoionización Proceso a través del cual el agua forma espontáneamente bajas concentraciones de iones $H^+(ac)$ y $OH^-(ac)$, mediante la transferencia de un protón de una molécula de agua a otra. (Sección 16.3)

banda Arreglo de orbitales moleculares cercanamente espaciados que ocupan un intervalo discreto de energía. (Sección 12.2)

banda de conducción Banda de orbitales moleculares que se encuentra en un nivel superior de energía que la banda de valencia ocupada, y claramente separada de ella. (Sección 12.2)

banda de energía Banda de estados energéticos permitidos para los electrones de los metales y semiconductores. (Sección 23.5)

banda de valencia Banda de orbitales moleculares cercanamente espaciados que se encuentra completamente ocupada por electrones. (Sección 12.2)

bar Unidad de presión igual a 10^5 Pa. (Sección 10.2)

base Sustancia que es receptora de H^+; una base produce un exceso de iones $OH^-(ac)$, cuando se disuelve en agua. (Sección 4.3)

base conjugada Sustancia formada cuando un ácido de Brønsted-Lowry pierde un protón. (Sección 16.2)

base de Brønsted-Lowry Sustancia (molécula o ion) que actúa como receptora de protones. (Sección 16.2)

base de Lewis Donador de pares de electrones. (Sección 16.11)

base débil Base que sólo se ioniza parcialmente en agua. (Sección 4.3)

base fuerte Base que se ioniza completamente en agua. (Sección 4.3)

batería Fuente de poder electroquímica y autosuficiente que contiene una o más celdas voltaicas. (Sección 20.7)

becquerel Unidad del SI para la radiactividad (Bq). Corresponde a una desintegración nuclear por segundo. (Sección 21.4)

biocompatible Cualquier sustancia o material que puede ser colocado de manera compatible dentro de los sistemas vivos. (Sección 12.7)

biodegradable Material orgánico que las bacterias son capaces de oxidar, por medio de una reacción de óxido-reducción. (Sección 18.6)

biomaterial Cualquier material que tiene una aplicación biomédica o en ingeniería de los materiales. (Sección 12.7)

biopolímero Molécula polimérica de peso molecular elevado, que se encuentra en los sistemas vivos. Las tres clases principales de biopolímeros son las proteínas, los carbohidratos y los ácidos nucleicos. (Sección 25.6)

bioquímica Estudio de la química de los sistemas vivos. (Capítulo 25: Introducción)

bomba calorimétrica Dispositivo para medir el calor involucrado en una reacción, por ejemplo la combustión de una sustancia, bajo condiciones de volumen constante. (Sección 5.5)

boranos Hidruros covalentes del Boro. (Sección 22.11)

calcinación Calentamiento de una mena (material) para lograr su descomposición y la eliminación de un producto volátil. Por ejemplo, una mena carbonatada puede calcinarse para eliminar CO_2. (Sección 23.2)

calor Flujo de energía de un sistema con mayor temperatura hacia otro con menor temperatura cuando se colocan en contacto térmico. (Sección 5.1)

calor de fusión Cambio de entalpía, ΔH, para fundir un sólido. (Sección 11.4)

calor de sublimación Cambio de entalpía, ΔH, para vaporizar un sólido. (Sección 11.4)

calor de vaporización Cambio de entalpía, ΔH, para vaporizar un líquido. (Sección 11.4)

calor específico (C_e) Capacidad calorífica de 1 g de una sustancia; calor requerido para elevar la temperatura en 1 °C a 1 g de una sustancia. (Sección 5.5)

caloría Unidad de energía; es la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua 1 °C, de 14.5 a 15.5 °C. Una unidad relacionada es el joule: 1 cal = 4.184 J. (Sección 5.1)

calorimetría Medición experimental del calor involucrado en procesos químicos y físicos. (Sección 5.5)

calorímetro Aparato utilizado para determinar el color liberado o absorbido en un proceso, mediante la medición de cambios de temperatura. (Sección 5.5)

cambio de entalpía estándar ($\Delta H°$) Cambio de entalpía de un proceso cuando todos los reactivos y productos se encuentran en sus formas estables a 1 atm de presión y a una temperatura específica, generalmente de 25 °C. (Sección 5.7)

cambio de fase Conversión de una sustancia de un estado de la materia a otro. Los cambios de fase que consideramos son fusión y congelación (sólido $\rightleftharpoons$ líquido), sublimación y deposición (sólido $\rightleftharpoons$ gas), y vaporización y condensación (líquido $\rightleftharpoons$ gas). (Sección 11.4)

cambios de estado Transformaciones de la materia de un estado original a otro diferente, por ejemplo, de gas a líquido. (Sección 1.3)

cambios físicos Cambios (como los de fase) que ocurren sin modificación en la composición química. (Sección 1.3)

cambios químicos Procesos en los que una o más sustancias se convierten en otras sustancias; también se les conoce como **reacciones químicas**. (Sección 1.3)

capa electrónica Conjunto de orbitales que tiene el mismo valor de *n*. Por ejemplo, los orbitales con $n = 3$ (los orbitales 3*s*, 3*p* y 3*d*) conforman la tercera capa. (Sección 6.5)

capacidad amortiguadora Cantidad de ácido o base que una sustancia amortiguadora puede neutralizar antes de que el pH comience a cambiar de forma considerable. (Sección 17.2)

capacidad calorífica molar Calor requerido para elevar 1° C la temperatura de un mol de sustancia. (Sección 5.5)

capacidad calorífica Cantidad de calor requerida para elevar la temperatura de una muestra de materia en 1°C (o 1 K). (Sección 5.5)

captura de electrones Modo de descomposición radiactiva en el que un electrón de un orbital interno es capturado por el núcleo. (Sección 21.1)

carácter metálico Grado en que un elemento presenta propiedades físicas y químicas características de los metales, por ejemplo: brillo, maleabilidad, ductibilidad, buena conductividad térmica y eléctrica. (Sección 7.6)

carbohidratos Clase de sustancias formada por polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas. (Sección 25.8)

carbón Sólido presente en la naturaleza que contiene hidrocarburos de elevado peso molecular, así como compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno. (Sección 5.8)

carbón vegetal Forma impura del carbono que se produce cuando la madera se calienta fuertemente en un ambiente que carece de suficiente aire. (Sección 22.9)

carburo Compuesto binario de carbono con un metal o metaloide. (Sección 22.9)

carga electrónica Carga negativa que tiene un electrón; tiene una magnitud de 1.602×10^{-19} C. (Sección 2.3)

carga formal El número de electrones de valencia de un átomo aislado, menos el número de electrones asignados al átomo en la estructura de Lewis. (Sección 8.5)

carga nuclear efectiva Carga positiva neta que experimenta un electrón en un átomo polielectrónico; esta carga no es la carga nuclear total, ya que los demás electrones del átomo escudan parcialmente al núcleo. (Sección 7.2)

catalizador Sustancia que modifica la velocidad de una reacción química sin que ésta experimente un cambio químico permanente durante el proceso. (Sección 14.7)

catalizador heterogéneo Es aquel que existe en una fase diferente a la de las moléculas que reaccionan, comúnmente como un sólido en contacto con reactivos gaseosos o con reactivos en una solución líquida. (Sección 14.7)

catalizador homogéneo Catalizador que se encuentra en la misma fase que las sustancias reactivas. (Sección 14.7)

catión Ion con carga positiva. (Sección 2.7)

cátodo Electrodo en el que se efectúa la reducción. (Sección 20.3)

celda cúbica centrada en el cuerpo Celda unitaria cúbica en la que los puntos de la red se encuentran en las esquinas y en el centro. (Sección 11.7)

celda cúbica centrada en las caras Celda unitaria cúbica que tiene puntos de red en cada esquina, así como en el centro de cada cara. (Sección 11.7)

celda cúbica primitiva Celda cúbica unitaria en la que los puntos de red sólo se encuentran en las esquinas. (Sección 11.7)

celda de combustible Celda voltaica que utiliza la oxidación de un combustible convencional, como el H_2 o el CH_4, en la reacción de la celda. (Sección 20.7)

celda de concentración Celda voltaica que contiene el mismo electrolito y los mismos materiales de electrodo, tanto en el compartimento del ánodo como en el del cátodo. La fem de la celda se deriva de la diferencia de concentraciones de las mismas disoluciones electrolíticas en los compartimentos. (Sección 20.6)

celda Downs Celda utilizada para obtener sodio metálico a través de la electrólisis del NaCl fundido. (Sección 23.4)

celda electrolítica Dispositivo en el que se provoca una reacción de oxidación-reducción no espontánea, mediante el paso de una corriente producida por un potencial eléctrico externo suficiente. (Sección 20.9)

celda galvánica Vea celda voltaica. (Sección 20.3)

celda solar Dispositivo electrónico formado por semiconductores dopados, en el que la energía radiante puede convertirse en energía eléctrica. (Sección 12.3)

celda unitaria Porción más pequeña de un cristal que reproduce la estructura completa del cristal, cuando se repite en diferentes direcciones del espacio. Es la unidad de repetición, o bloque de construcción, de la red cristalina. (Sección 11.7)

celda voltaica (galvánica) Dispositivo en el que se efectúa una reacción espontánea de oxidación-reducción con el paso de electrones a través de un circuito externo. (Sección 20.3)

celulosa Polímero de glucosa; es el polisacárido estructural principal de las plantas. (Sección 25.8)

cerámica Material sólido inorgánico, ya sea cristalino (óxidos, carburos, silicatos) o amorfo (vidrios). La mayoría de las cerámicas funden a temperaturas elevadas. (Sección 12.1)

cerámica superconductora Óxido metálico complejo que experimenta una transición hacia un estado de superconducción a baja temperatura. (Sección 12.1)

cetona Compuesto en el que el grupo carbonilo (C=O) se encuentra en el interior de una cadena de carbonos y, por lo tanto, está flanqueado por átomos de carbono. (Sección 25.4)

ciclo de Born-Haber Ciclo termodinámico basado en la ley de Hess, el cual relaciona la energía de red de una sustancia iónica con su entalpía de formación y con otras cantidades que pueden medirse. (Sección 8.2)

cicloalcanos Hidrocarburos saturados de fórmula general C_nH_{2n}, en los que los átomos de carbono forman un anillo cerrado. (Sección 25.3)

cifras significativas Dígitos que indican la precisión con la que se realizó una medición; todos los dígitos de una cantidad medida son significativos incluso el último dígito, el cual es incierto. (Sección 1.5)

cinética química Área de la química que se ocupa de la rapidez (o velocidad) y los mecanismos en los que se efectúan las reacciones químicas. (Capítulo 14: Introducción)

clorofila Pigmento que da el color verde a las plantas y que desempeña una función principal en la conversión de energía solar en energía química durante la fotosíntesis. (Sección 24.2)

clorofluorocarbonos Compuestos formados exclusivamente por cloro, flúor y carbono. (Sección 18.3)

cociente de reacción (Q) Valor que se obtiene cuando las concentraciones de reactivos y productos se incluyen en la expresión de equilibrio. Si las concentraciones son concentraciones de equilibrio, $Q = K$; de otro modo, $Q \neq K$. (Sección 15.6)

coloides (dispersiones coloidales) Mezclas que contienen partículas de tamaño entre 10 y 10^4 nm, que permanecen suspendidas en el medio dispersante. (Sección 13.6)

colores complementarios Colores que, cuando se mezclan en las proporciones adecuadas, aparecen blancos o incoloros. (Sección 24.5)

combustibles fósiles Hidrocarburos como el carbón, aceite petróleo y gas natural, los cuales están presentes en las fuentes principales de energía. (Sección 5.8)

complejo activado (estado de transición) Arreglo particular de átomos que se encuentran en la cima de la barrera de energía potencial cuando en una reacción los reactivos se transforman en productos. (Sección 14.5)

complejo de alto espín Complejo cuyos electrones ocupan los orbitales d de tal manera que se obtiene el número máximo de electrones desapareados. (Sección 24.6)

complejo de bajo espín Complejo metálico en el que los electrones se aparean en orbitales de baja energía. (Sección 24.6)

complejo metálico (ion complejo o complejo) Grupo formado por un ion metálico y las bases de Lewis unidas a él. (Sección 24.1)

compuesto Sustancia formada por dos o más elementos unidos químicamente en proporciones definidas. (Sección 1.2)

compuesto de coordinación o complejo Compuesto que contiene un ion metálico unido a un grupo de moléculas o iones que lo rodean, que actúan como ligandos. (Sección 24.1)

compuesto intermetálico Aleación homogénea con propiedades y composición definidas. Los compuestos intermetálicos son estequiométricos, pero sus composiciones no se explican con facilidad en términos de la teoría ordinaria de los enlaces químicos. (Sección 23.6)

compuesto iónico Compuesto formado por cationes y aniones. (Sección 2.7)

compuesto molecular Compuesto formado de moléculas. (Sección 2.6)

compuesto semiconductor Material semiconductor formado a partir de dos o más elementos. (Sección 12.3)

concentración Cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente o disolución. (Sección 4.5)

configuración electrónica Arreglo específico de electrones en los orbitales (niveles cuánticos) de un átomo. (Sección 6.8)

constante de disociación ácida (K_a) Valor numérico de la constante de equilibrio que expresa hasta qué punto un ácido transfiere un protón al agua que actúa como disolvente. (Sección 16.6)

constante de disociación básica (K_b) Valor de la constante de equilibrio que expresa hasta qué punto una base reacciona con el agua como disolvente, al aceptar un protón para formar un $OH^-(ac)$. (Sección 16.7)

constante de equilibrio Valor numérico de la expresión de la constante de equilibrio de un sistema en equilibrio. La constante de equilibrio generalmente se denota como K_p para los sistemas en fase gaseosa, o K_c para los sistemas en fase de disolución. (Sección 15.2)

constante de formación Para un ion metálico complejo, es el valor de la constante de equilibrio para la formación del complejo a partir del ion metálico y las especies básicas presentes en la disolución. Es una medida de la tendencia a formar el complejo. (Sección 17.5)

constante de los gases (R) Constante de proporcionalidad de la ecuación del gas ideal. (Sección 10.4)

constante de Planck (h) Constante que relaciona la energía y la frecuencia de un fotón, $E = h\nu$. Su valor es 6.626×10^{-34} J-s. (Sección 6.2)

constante de velocidad Constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos que aparecen en la ley de velocidad. (Sección 14.3)

constante del producto de solubilidad (producto de solubilidad) (K_{ps}) Constante de equilibrio relacionada con el equilibrio entre una sal sólida y sus iones en disolución. Proporciona una medida cuantitativa de la solubilidad de una sal ligeramente soluble. (Sección 17.4)

constante del producto iónico Para el agua, K_w, es el producto de las concentraciones molares del ion hidrógeno y el ion hidroxilo: $[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. (Sección 16.3)

constante molal de elevación del punto de ebullición (K_b) Constante característica de un disolvente específico que muestra el incremento del punto de ebullición como una función de la molalidad de una disolución: $\Delta T_b = K_b m$. (Sección 13.5)

constante molal del abatimiento del punto de congelación (K_f) Constante característica de un disolvente específico, que muestra el decremento del punto de congelación como una función de la molalidad de la disolución: $\Delta T_f = K_f m$. (Sección 13.5)

contador de centelleo Instrumento que se utiliza para detectar y medir la radiación mediante la fluorescencia que produce en un medio fluorescente. (Sección 21.5)

contador Geiger Dispositivo que puede detectar y medir la radiactividad. (Sección 21.5)

contracción lantánida Disminución gradual del radio atómico y iónico con un incremento del número atómico de los elementos lantánidos; números atómicos 57 a 70. La disminución surge debido al incremento gradual de la carga nuclear efectiva, a lo largo de la serie lantánida. (Sección 23.7)

copolímero Polímero que resulta de la polimerización de dos o más monómeros químicamente distintos. (Sección 12.6)

coque Forma impura del carbono, que se crea cuando el carbón se calienta fuertemente en ausencia de aire. (Sección 22.9)

corrosión Proceso mediante el cual un metal es oxidado por sustancias presentes en el ambiente. (Sección 20.8)

cristal líquido Sustancia que presenta una o más fases líquidas parcialmente ordenadas, por arriba del punto de fusión de la forma sólida. En contraste, en sustancias cristalinas no líquidas, la fase líquida que se forma por arriba del punto de fusión está completamente desordenada. (Sección 12.8)

cristalinidad Medida del carácter cristalino (orden) de un polímero. (Sección 12.6)

cristalización Proceso en el que un soluto disuelto sale de la disolución y forma un sólido cristalino. (Sección 13.2)

cuanto Incremento más pequeño de energía radiante que puede absorberse o emitirse; la magnitud de la energía radiante es $h\nu$. (Sección 6.2)

curie Medida de radiactividad: 1 curie = 3.7×10^{10} desintegraciones nucleares por segundo. (Sección 21.4)

curva de titulación de pH Vea curva de titulación. Diagrama que muestra los puntos de equivalencia entre un ácido y una base. (Sección 17.3)

curva de titulación Gráfica de pH en función del titulante añadido. (Sección 17.3)

defecto de masa Diferencia entre la masa de un núcleo y la masa total de los nucleones individuales que contiene. (Sección 21.6)

degenerado Situación en la que dos o más orbitales tienen la misma energía. (Sección 6.7)

densidad Relación entre la masa de un objeto y su volumen. (Sección 1.4)

densidad de probabilidad (ψ^2) Valor que representa la probabilidad de encontrar un electrón en un punto dado del espacio. (Sección 6.5)

densidad electrónica Probabilidad de encontrar un electrón en cualquier punto específico de un átomo; esta probabilidad es igual a ψ^2, el cuadrado de la función de onda. (Sección 6.5)

desalinización Eliminación de sales del agua de mar, salmuera, o de agua salobre para que sea útil en el consumo humano. (Sección 18.5)

desproporción Reacción en la que una especie experimenta simultáneamente una oxidación y una reducción [como el $N_2O_3(g) \longrightarrow NO(g) + NO_2(g)$]. (Sección 22.5)

deuterio Isótopo del hidrógeno cuyo núcleo contiene un protón y un neutrón: ^2_1H. (Sección 22.2)

dextrorrotatorio, o simplemente dextro o *d* Término utilizado para catalogar una molécula quiral que rota el plano de polarización de la luz polarizada en un plano hacia la derecha (en el sentido de las manecillas del reloj). (Sección 24.4)

diagrama de fase Representación gráfica del equilibrio entre las fases sólida, líquida y gaseosa de una sustancia como una función de la temperatura y presión. (Sección 11.6)

diagrama de niveles de energía Diagrama que muestra las energías de los orbitales moleculares con respecto a los orbitales atómicos de los que se derivan. También se conoce como **diagrama de orbitales moleculares**. (Sección 9.7)

diagrama de orbitales moleculares Diagrama que muestra las energías de orbitales moleculares en relación con los orbitales atómicos de los que se derivan; también se conoce como **diagrama de niveles de energía**. (Sección 9.7)

diamagnetismo Tipo de magnetismo que ocasiona que una sustancia sin electrones desapareados sea débilmente repelida por un campo magnético. (Sección 9.8)

difusión Propagación de una sustancia a través de un espacio ocupado por una o más sustancias. (Sección 10.8)

dilución Proceso de preparación de una disolución menos concentrada a partir de una más concentrada, mediante la adición de disolvente. (Sección 4.5)

diodo emisor de luz Dispositivo semiconductor en el que la energía eléctrica puede convertirse en energía radiante, por lo general en forma de luz visible. (Sección 12.3)

dipolo Molécula eléctricamente asimétrica que en un extremo presenta una carga parcialmente negativa y en el otro una carga parcialmente positiva; molécula polar. (Sección 8.4)

dipolo de enlace Momento dipolar que se presenta cuando los electrones de dos átomos se comparten de manera desigual en un enlace covalente. (Sección 9.3)

disolución Mezcla de sustancias que tiene una composición uniforme; es una mezcla homogénea. (Sección 1.2)

disolución acuosa Disolución en la cual un soluto se disuelve en un disolvente, siendo el agua el disolvente. (Capítulo 4: Introducción)

disolución amortiguadora (reguladora) Disolución que experimenta un cambio limitado en su pH a través de la adición de una pequeña cantidad de ácido o base. (Sección 17.2)

disolución estándar Disolución de concentración conocida. (Sección 4.6)

disolución ideal Disolución que obedece la ley de Raoult. (Sección 13.5)

disolución saturada Disolución en la que el soluto no disuelto y el soluto disuelto están en equilibrio. (Sección 13.2)

disoluciones insaturadas Disoluciones que contienen menos soluto que una disolución saturada. (Sección 13.2)

disoluciones sobresaturadas Disoluciones que contienen más soluto que una disolución saturada equivalente. (Sección 13.2)

disolvente Medio de dispersión de una disolución; por lo regular es el componente de una disolución que está presente en mayor cantidad. (Sección 4.1)

doblamiento Proceso mediante el cual una proteína adopta su forma biológicamente activa. (Sección 25.7)

dominio electrónico En el modelo de RPECV, región alrededor de un átomo central en la que se concentra un par electrónico. (Sección 9.2)

dopado Incorporación de un átomo diferente a un sólido cristalino para cambiar sus propiedades eléctricas. Por ejemplo, la incorporación del P al Si. (Sección 12.3)

ecuación de Arrhenius Ecuación que relaciona la constante de velocidad de una reacción con el factor de frecuencia, A, la energía de activación, E_a, y la temperatura, T: $k = Ae^{-E_a/RT}$. En su forma logarítmica se escribe como $\ln k = -E_a/RT + \ln A$. (Sección 14.5)

ecuación de Henderson-Hasselbalch Relación entre el pH, pK_a y las concentraciones del ácido y la base conjugada de una disolución acuosa: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$. (Sección 17.2)

ecuación de Nernst Ecuación que relaciona la fem de una celda, E, con la fem estándar, $E°$, y el cociente de la reacción, Q: $E = E° - (RT/nF)\ln Q$. (Sección 20.6)

ecuación de van der Waals Ecuación de estado para gases no ideales que se basa en la adición de correcciones a la ecuación del gas ideal. Los términos de corrección representan las fuerzas intermoleculares de atracción y los volúmenes ocupados por las moléculas del gas. (Sección 10.9)

ecuación del gas ideal Ecuación de estado para gases que incorpora la ley de Boyle, la ley de Charles y la hipótesis de Avogadro en la forma $PV = nRT$. (Sección 10.4)

ecuación iónica completa Ecuación química en la que los electrolitos fuertes disueltos (como los compuestos iónicos disueltos) se escriben como iones separados. (Sección 4.2)

ecuación iónica neta Ecuación química para una reacción en disolución, en la que los electrolitos fuertemente solubles se escriben como iones, y se omiten los iones espectadores. (Sección 4.2)

ecuación molecular Ecuación química en la que la fórmula de cada sustancia se escribe sin considerar si se trata de un electrolito o un no electrolito. (Sección 4.2)

ecuación química Representación de una reacción química que utiliza fórmulas químicas para los reactivos y productos; una ecuación química balanceada contiene igual número de átomos de cada elemento en ambos lados de la ecuación. (Sección 3.1)

efecto del ion común Desplazamiento del equilibrio inducido por un ion común al equilibrio. Por ejemplo, al agregar Na_2SO_4 se disminuye la solubilidad de la sal ligeramente soluble $BaSO_4$, o al agregar NaF se disminuye el porcentaje de ionización del HF. (Sección 17.1)

efecto fotoeléctrico Emisión de electrones desde una superficie metálica, inducida por la luz (fotones). (Sección 6.2)

efecto quelato Constantes de formación de ligandos polidentados, que en general son más grandes comparadas con las que corresponden a ligandos *monodentados*. (Sección 24.2)

efecto Tyndall Dispersión de un haz de luz visible por las partículas de un coloide. (Sección 13.6)

efusión Escape de un gas a través de un orificio o agujero. (Sección 10.8)

elastómero Material que puede experimentar un cambio importante en su forma por estiramiento, torsión o compresión, y volver a su forma original una vez que se libera de la fuerza de distorsión. (Sección 12.6)

electrodo de hidrógeno estándar (EHE) Electrodo basado en la semirreacción $2\ H^+(1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow H_2\ (1\ \text{atm})$. El potencial de electrodo estándar del electrodo de hidrógeno estándar se define como 0 V. (Sección 20.4)

electrolito Soluto que produce iones cuando se encuentra en disolución; una disolución electrolítica conduce la corriente eléctrica. (Sección 4.1)

electrolito débil Sustancia que sólo se ioniza parcialmente en una disolución. (Sección 4.1)

electrolito fuerte Sustancia (ácidos fuertes, bases fuertes y la mayoría de las sales) que se ioniza por completo en disolución. (Sección 4.1)

electrometalurgia Uso de la electrólisis para reducir o refinar metales. (Sección 23.4)

electrón Partícula subatómica con carga negativa que se encuentra fuera del núcleo atómico; forma parte de todos los átomos. Un electrón tiene una masa de 1/1836 veces la de un protón. (Sección 2.3)

electronegatividad Medida de la capacidad de un átomo que está unido a otro para atraer hacia sí los electrones compartidos en el enlace covalente . (Sección 8.4)

electrones centrales o internos Electrones que no se encuentran en la capa más externa de un átomo. (Sección 6.8)

electrones de valencia Electrones más externos de un átomo; aquellos que ocupan orbitales desocupados del gas noble más cercano con menor número atómico. Los electrones de valencia son los que el átomo utiliza para un enlace. (Sección 6.8)

electrones deslocalizados Electrones que se dispersan en varios átomos de una molécula, en lugar de ubicarse entre un par de átomos. (Sección 9.6)

electroquímica Rama de la química que trata sobre las relaciones entre la electricidad y las reacciones químicas. (Capítulo 20: Introducción)

elemento Sustancia que no puede separarse por métodos químicos en sustancias más simples. (Secciones 1.1 y 1.2)

elemento actínido Elemento cuyos orbitales 5f están sólo parcialmente ocupados. (Sección 6.8)

elemento de tierra rara Vea **elemento lantánido**. (Secciones 6.8 y 6.9)

elemento lantánido (tierra rara) Elemento en el que la subcapa 4f se encuentra sólo parcialmente ocupada. (Secciones 6.8 y 6.9)

elemento representativo (de grupos principales) Elemento que se encuentra en los bloques s y p de la tabla periódica. (Figura 6.29) (Sección 6.9)

elementos de grupos principales Elementos que se ubican en los bloques s y p de la tabla periódica. (Sección 6.9)

elementos de transición (metales de transición) Elementos en los que los orbitales d están parcialmente ocupados. (Sección 6.8)

elementos metálicos (metales) Elementos que en general son sólidos a temperatura ambiente, presentan alta conductividad eléctrica y térmica, y tienen brillo. La mayoría de los elementos de la tabla periódica son metales. (Sección 2.5 y 12.1)

elementos no metálicos (no metales) Elementos que se encuentran en la esquina superior derecha de la tabla periódica; los no metales difieren de los metales en sus propiedades físicas y químicas. (Sección 2.5)

elementos transuránicos Elementos que están después del uranio en la tabla periódica. (Sección 21.3)

empaquetamiento cúbico compacto Arreglo de empaquetamiento compacto en el que los átomos de la tercera capa de un sólido no se encuentran directamente sobre los de la primera. (Sección 11.7)

empaquetamiento hexagonal compacto Arreglo de empaquetamiento compacto en el que los átomos de la tercera capa de un sólido se encuentran directamente sobre los de la primera. (Sección 11.7)

enantiómeros Dos moléculas de una sustancia quiral que son imágenes especulares una de la otra. Los enantiómeros no pueden superponerse. (Sección 24.4)

energía Capacidad de los cuerpos de realizar un trabajo o de transferir calor. (Sección 5.1)

energía cinética Energía que un objeto posee debido a su movimiento. (Sección 5.1)

energía de activación (E_a) Energía mínima necesaria para que se lleve a cabo una reacción; altura de la barrera energética para la formación de productos. (Sección 14.5)

energía de apareamiento de espines Energía necesaria para aparear un electrón con otro que ocupa un orbital. (Sección 24.6)

energía de ionización Energía requerida para separar un electrón de un átomo gaseoso cuando éste se encuentra en su estado fundamental. (Sección 7.4)

energía de red Energía requerida para separar por completo a los iones de un sólido iónico. (Sección 8.2)

energía de unión nuclear Energía requerida para descomponer un núcleo atómico en los protones y neutrones que lo componen. (Sección 21.6)

energía interna Energía total que un sistema posee. Cuando un sistema experimenta una variación, el cambio en la energía interna, ΔE, se define como el calor, q, añadido al sistema, más el trabajo, w, que realiza el entorno sobre el sistema: $\Delta E = q + w$. (Sección 5.2)

energía libre (energía libre de Gibbs, G) Función de estado y termodinámica que proporciona un criterio para el cambio espontáneo, en términos de la entalpía y la entropía: $G = H - TS$. (Sección 19.5)

energía libre de formación estándar (ΔG_f°) Cambio en la energía libre asociada con la formación de una sustancia a partir de sus elementos, bajo condiciones estándar. (Sección 19.5)

energía libre de Gibbs Función de estado y termodinámica que combina la entalpía y la entropía, en la forma $G = H - TS$. Para un cambio que ocurre a temperatura y presión constantes, el cambio en la energía libre es $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. (Sección 19.5)

energía potencial Energía que posee un objeto como resultado de su composición o de su posición con respecto a otro objeto. (Sección 5.1)

energía renovable Energía derivada de fuentes inagotables esenciales, como la solar, eólica e hidroeléctrica. (Sección 5.8)

enlace covalente Enlace formado entre dos o más átomos al compartir electrones. (Sección 8.1)

enlace covalente no polar Enlace covalente en el que los electrones se comparten equitativamente. (Sección 8.4)

enlace covalente polar Enlace covalente en el que los electrones no están compartidos equitativamente. (Sección 8.4)

enlace doble Enlace covalente que involucra a dos pares de electrones. (Sección 8.3)

enlace iónico Enlace entre iones con cargas opuestas. Los iones se forman a partir de átomos mediante la transferencia de uno o más electrones. (Sección 8.1)

enlace metálico Enlace, por lo general de metales sólidos, en el que los electrones de enlace se encuentran relativamente libres para moverse a través de la estructura tridimensional. (Sección 8.1)

enlace múltiple Enlace en el que intervienen dos o más pares de electrones. (Sección 8.3)

enlace peptídico Enlace formado entre dos aminoácidos. (Sección 25.7)

enlace pi (π) Enlace covalente en el que la densidad electrónica se concentra arriba y debajo del eje internuclear. (Sección 9.6)

enlace por puente de hidrógeno Fuerza electrostática de atracción entre moléculas que contienen hidrógeno unido a un elemento muy electronegativo. Entre los ejemplos más importantes se encuentran el OH, NH y HF. (Sección 11.2)

enlace químico Gran fuerza de atracción que existe entre los átomos (enlace covalente) o iones de carga opuesta (enlace iónico) de una sustancia, también existe el enlace metálico. (Sección 8.1)

enlace sencillo Enlace covalente en el que interviene un par de electrones. (Sección 8.3)

enlace sigma (σ) Enlace covalente en el que la densidad electrónica se concentra a lo largo del eje internuclear. (Sección 9.6)

enlace triple Enlace covalente que involucra tres pares de electrones. (Sección 8.3)

enlaces cruzados (entrecruzamiento) Formación de enlaces entre cadenas poliméricas. (Sección 12.6)

entalpía Cantidad definida por la ecuación $H = E + PV$; el cambio de entalpía, ΔH, para una reacción que ocurre a presión constante es el calor emitido o absorbido en la reacción: $\Delta H = q_p$ (Sección 5.3)

entalpía (calor) de formación Cambio de entalpía que acompaña la formación de una sustancia, a partir de la forma más estable de los elementos que la componen. (Sección 5.7)

entalpía de enlace Cambio de entalpía, ΔH, necesario para romper un enlace específico cuando una sustancia se encuentra en fase gaseosa. (Sección 8.8)

entalpía de formación estándar (ΔH_f°) Cambio de entalpía que acompaña la formación de una mol de una sustancia a partir de sus elementos, estando todas las sustancias en sus estados estándar. (Sección 5.7)

entalpía de reacción Cambio de entalpía asociado con una reacción química. (Sección 5.4)

entropía Función termodinámica asociada al número de estados de energía equivalentes o arreglos espaciales diferentes en los que un sistema puede encontrarse. Es una función de estado termodinámico, lo que significa que una vez que especificamos las condiciones de un sistema, es decir, la temperatura, presión, etcétera, la entropía queda definida. (Secciones 13.1 y 19.2)

entropía molar estándar (S°) Valor de la entropía para una mol de sustancia en su estado estándar. (Sección 19.4)

enzima Molécula de naturaleza proteica que actúa como catalizador en reacciones bioquímicas específicas. (Sección 14.7)

equilibrio dinámico Estado de equilibrio en el que se efectúan procesos opuestos a la misma velocidad. (Sección 11.5)

equilibrio heterogéneo Equilibrio cinético establecido entre reacciones que involucran sustancias en dos o más fases diferentes, por ejemplo, entre un gas y un sólido, o entre un sólido y un líquido. (Sección 15.4)

equilibrio homogéneo Equilibrio cinético establecido entre reactivos y productos que se encuentran en la misma fase. (Sección 15.4)

equilibrio químico Estado de equilibrio dinámico en el que la velocidad de formación de los productos de una reacción a partir de los reactivos es igual a la velocidad de formación de los reactivos a partir de los productos; en el equilibrio, las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes. (Sección 4.1; Capítulo 15: Introducción)

escala Celsius Escala de temperatura en la que el agua se congela a 0° y ebulle a 100° en el nivel del mar. (Sección 1.4)

escala Kelvin Escala de temperatura absoluta; la unidad del SI para la temperatura es el kelvin. El cero en la escala Kelvin corresponde a −273.15 °C; por lo tanto, K = °C + 273.15. (Sección 1.4)

escoria Mezcla de minerales de silicatos fundidos. Las escorias pueden ser ácidas o básicas, de acuerdo con la acidez o basicidad del óxido añadido a la sílice. (Sección 23.2)

esfera de coordinación Ion metálico y los ligandos que lo rodean. (Sección 24.1)

esmog fotoquímico Mezcla compleja de sustancias indeseables producidas por la acción de la luz solar sobre una atmósfera urbana contaminada con emisiones de automóviles. Las sustancias principales que lo originan son los óxidos de nitrógeno y sustancias orgánicas, sobre todo olefinas y aldehídos. (Sección 18.4)

espacio de banda Espacio de energía entre una banda de valencia ocupada y una banda vacía, llamada banda de conducción. (Sección 12.2)

espectro Distribución de la energía radiante en varias longitudes de onda que emite o absorbe un objeto. (Secciones 6.3 y 24.6)

espectro continuo Espectro que contiene radiación distribuida en todas las longitudes de onda (el espectro electromagnético es un espectro continuo). (Sección 6.3)

espectro de absorción Patrón de variación en la cantidad de luz absorbida por una muestra, como una función de la longitud de onda. (Sección 24.5)

espectro de líneas Espectro que contiene radiación sólo en ciertas longitudes de onda específicas. (Sección 6.3)

espectrómetro de masa Instrumento utilizado para medir las masas exactas y cantidades relativas de iones atómicos y moleculares. (Sección 2.4)

espín electrónico Propiedad del electrón que hace que se comporte como si fuera un imán diminuto. El electrón se comporta como si estuviera girando sobre su propio eje; el espín electrónico está cuantizado. (Sección 6.7)

estado de transición (complejo activado) Arreglo particular de moléculas de reactivos y productos en el punto de máxima energía de la etapa determinante de la velocidad de una reacción. (Sección 14.5)

estado excitado Estado de energía más alto que el estado fundamental. (Sección 6.3)

estado fundamental Cuando un electrón ocupa el estado de más baja energía o más estable. (Sección 6.3)

estados de la materia Las tres formas que la materia puede asumir: sólido, líquido y gas. (Sección 1.2)

estequiometría Relaciones entre las cantidades de reactivos y productos que intervienen en las reacciones químicas. (Capítulo 3: Introducción)

éster Compuesto orgánico que tiene un grupo OR unido a un carbonilo; es el producto de la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol. (Sección 25.4)

estereoisómeros Compuestos que tienen la misma fórmula y arreglo de enlaces, pero que son diferentes en los arreglos espaciales de los átomos. (Sección 24.4)

estratosfera Región de la atmósfera que se encuentra directamente por encima de la troposfera. (Sección 18.1)

estructura de Lewis Representación del enlazamiento covalente de una molécula que se dibuja utilizando símbolos de Lewis. Los pares de electrones compartidos se muestran como líneas, y los no compartidos como pares de puntos. Sólo se muestran los electrones de la capa de valencia. (Sección 8.3)

estructura electrónica Arreglo de electrones en un átomo o molécula. (Capítulo 6: Introducción)

estructura primaria Secuencia de aminoácidos a lo largo de una cadena proteica. (Sección 25.7)

estructura secundaria Manera en la que se enrolla o se estira una proteína formando hélices. (Sección 25.7)

estructura terciaria Forma general de una proteína grande; específicamente, la manera en que las secciones de la proteína se pliegan o entrelazan. (Sección 25.9)

estructuras de resonancia (formas de resonancia) Estructuras de Lewis individuales, en las que dos o más estructuras de Lewis son descripciones igualmente satisfactorias de una sola molécula. En tales casos las estructuras de resonancia se "promedian" para dar una descripción más exacta de la molécula real. (Sección 8.6)

etapa determinante de la velocidad Etapa elemental más lenta de un mecanismo de reacción. (Sección 14.6)

éter Compuesto en el que dos grupos de hidrocarburos están unidos a un oxígeno. (Sección 25.4)

exactitud Medida que indica qué tan cercanas se encuentran las mediciones individuales del valor correcto. (Sección 1.5)

expresión de la constante de equilibrio Expresión que describe la relación entre las concentraciones (o presiones parciales) de las sustancias presentes en un sistema en equilibrio. El numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de las sustancias que se encuentran en el lado de los productos de la ecuación, cada una elevada a una potencia igual a su coeficiente en la ecuación química balanceada. De manera similar, el denominador contiene las concentraciones de las sustancias del lado de los reactivos de la ecuación. (Sección 15.2)

factor de conversión Razón que relaciona la misma cantidad en dos sistemas de unidades, el cual se utiliza para convertir las unidades de medición. (Sección 1.6)

factor de frecuencia (A) Término de la ecuación de Arrhenius que se relaciona con la frecuencia de colisiones y la probabilidad de que las colisiones estén favorablemente orientadas para que se lleve a cabo una reacción. (Sección 14.5)

faraday Unidad de carga que es igual a la carga total de una mol de electrones: 1 F = 96,500 C. (Sección 20.5)

fase líquido-cristalina colestérica Cristal líquido formado por moléculas planas con forma de disco, que se alinean en pilas de discos moleculares. (Sección 12.8)

fase líquido-cristalina esméctica Cristal líquido en el que las moléculas están alineadas a lo largo de sus ejes longitudinales y acomodadas en hojas, con los extremos de las moléculas alineados. Existen varias clases diferentes de fases esmécticas. (Sección 12.8)

fase líquido-cristalina nemática Cristal líquido en el que las moléculas están alineadas en la misma dirección general, a lo largo de sus ejes longitudinales, pero en la que los extremos de las moléculas no están alineados. (Sección 12.8)

fem estándar, también conocida como potencial de celda estándar ($E°$) La fem de una celda cuando todos los reactivos se encuentran en condiciones estándar. (Sección 20.4)

ferrimagnetismo Forma de magnetismo en la que los espines electrónicos de diferentes sitios de la red apuntan en direcciones opuestas, pero no se cancelan completamente. (Sección 23.8)

ferromagnetismo Forma de magnetismo en la que espines electrónicos no apareados de sitios de la red se encuentran permanentemente alineados. (Sección 23.7)

fisión División de un núcleo atómico grande en dos más pequeños. (Sección 21.6)

fórmula empírica (fórmula más simple) Fórmula química que muestra los tipos de átomos y sus cantidades relativas en una sustancia, en la razones enteras más pequeñas posibles. (Sección 2.6)

fórmula estructural Fórmula que muestra no sólo el número y clases de átomos en la molécula, sino también el arreglo (conexiones) de los átomos. (Sección 2.6)

fórmula molecular Fórmula química que indica el número real de átomos de cada elemento en una molécula de una sustancia. (Sección 2.6)

fórmula química Notación que utiliza símbolos químicos con subíndices numéricos para indicar las proporciones relativas de los átomos de los diferentes elementos en una sustancia. (Sección 2.6)

fosfolípido Forma molecular de un lípido que contiene grupos fosfato cargados. (Sección 25.9)

fotodisociación Ruptura de una molécula en dos o más fragmentos neutros, como resultado de la absorción de luz. (Sección 18.2)

fotoionización Eliminación de un electrón de un átomo o molécula por la absorción de luz. (Sección 18.2)

fotón Incremento más pequeño (un cuanto) de energía radiante; un fotón de luz con frecuencia ν tiene una energía igual a $h\nu$. (Sección 6.2)

fotosíntesis Proceso que ocurre en las hojas de las plantas mediante el cual la energía luminosa se utiliza para convertir bióxido de carbono y agua en carbohidratos y oxígeno. (Sección 24.2)

fracción molar Razón del número de moles de un componente de una mezcla, con respecto a las moles totales de todos los componentes; se abrevia como X, con un subíndice para identificar al componente. (Sección 10.6)

frecuencia Número de veces por segundo que una longitud de onda completa pasa por un punto dado. (Sección 6.1)

fuerza Magnitud física que se define como $F = ma$. Cualquier tipo de empujón o jalón ejercido sobre un objeto. (Sección 5.1)

fuerza dipolo-dipolo Fuerza que resulta de las interacciones de los dipolos de moléculas polares cercanas. (Sección 11.2)

fuerza electromotriz (fem) Medida de la fuerza impulsora para completar una reacción electroquímica. Diferencia de potencial entre los dos electrodos de una celda. La fuerza electromotriz se mide en voltios 1 V = 1 J/C. También se le conoce como potencial de celda. (Sección 20.4)

fuerza ion-dipolo Fuerza electrostática que existe entre un ion y una molécula que posee un momento dipolar permanente. (Sección 11.2)

fuerzas de dispersión de London Fuerzas electrostáticas de atracción entre átomos o moléculas polares o no polares ocasionando dipolos inducidos temporales. (Sección 11.2)

fuerzas intermoleculares Fuerzas de atracción electrostáticas de corto alcance que operan entre las partículas de un sistema en la fase gaseosa, líquida o sólida. Estas mismas fuerzas ocasionan que los gases se licuen o solidifiquen a bajas temperaturas y altas presiones. (Capítulo 11: Introducción)

función de estado Propiedad de un sistema que es determinada por el estado o condición del sistema, y no por cómo llegó a ese estado; su valor es fijo cuando la temperatura, presión, composición y forma física están definidas; P, V, T, E y H son funciones de estado. (Sección 5.2)

función de onda Descripción matemática de un estado de energía permitido (un orbital) para un electrón, en el modelo mecánico-cuántico del átomo: en general se simboliza con la letra griega ψ. (Sección 6.5)

función de probabilidad radial Probabilidad de encontrar a un electrón a cierta distancia del núcleo. (Sección 6.6)

fundición Proceso en el que los materiales se forman en el transcurso de las reacciones químicas que ocurren separadamente en dos o más capas. Por ejemplo, las capas pueden ser escoria y metal fundido. (Sección 23.2)

fusión Unión de dos núcleos atómicos ligeros para formar uno más pesado. (Sección 21.6)

gas Materia que no tiene una forma ni volumen fijo; toma la forma y el volumen de su contenedor. (Sección 1.2)

gas ideal Gas hipotético cuyo comportamiento en términos de presión, volumen y temperatura, es completamente descrito por la ecuación del gas ideal. (Sección 10.4)

gas natural Mezcla de compuestos hidrocarburos gaseosos que se presenta de forma natural, y que está formada por hidrógeno y carbono. (Sección 5.8)

gases nobles Elementos del grupo 8A de la tabla periódica. (Sección 7.8)

geometría del dominio electrónico Arreglo tridimensional de los dominios electrónicos que se encuentran alrededor del átomo central de una molécula, de acuerdo con el modelo de RPECV. (Sección 9.2)

geometría molecular Arreglo espacial de los átomos de una molécula. (Sección 9.2)

glucógeno Nombre general para un grupo de polisacáridos de la glucosa que sintetizan los mamíferos y utilizan para almacenar la energía de los carbohidratos. Se encuentra en el músculo e hígado. (Sección 25.8)

glucosa Polihidroxialdehído cuya fórmula general es $CH_2OH(CHOH)_4CHO$; es el más importante de los monosacáridos. Se encuentra en la mayoría de las frutas y en los cereales. (Sección 25.8)

gray (Gy) Unidad del SI para la dosis de radiación, la cual equivale a la absorción de 1 J de energía por kilogramo de material biológico; 1 Gy = 100 rad. (Sección 21.9)

grupo Elementos que se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica; los elementos del mismo grupo o familia presentan similitudes en su comportamiento químico. (Sección 2.5)

grupo alquilo Grupo (de átomos) que se forma al eliminar un átomo de hidrógeno de un alcano. (Sección 25.3)

grupo carbonilo El enlace doble C═O; característica principal de diversos grupos funcionales orgánicos, como las cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos. (Sección 25.4)

grupo funcional Átomo o grupo de átomos que proporciona propiedades químicas características a un compuesto orgánico, centros de reactividad de las moléculas orgánicas. (Sección 25.1)

halógenos Elementos del grupo 7A de la tabla periódica. (Secciones 7.8 y 22.4)

hélice alfa (α) Estructura proteica en la que la estructura primaria de una proteína se enrolla en forma de hélice. Su estabilidad depende de los puentes de hidrógeno formados entre los grupos C═O y N—H, de dos aminoácidos, en vueltas adyacentes. (Sección 25.7)

hélice doble Estructura del ADN que implica que dos cadenas de polinucleótidos se enrollen juntas en un arreglo helicoidal. Las dos cadenas de la hélice doble son complementarias, ya que las bases orgánicas de ambas se aparean para lograr una interacción óptima de los enlaces por puente de hidrógeno. (Sección 25.10)

hemoglobina Proteína que contiene hierro y que es responsable de llevar oxígeno al flujo sanguíneo. (Sección 18.4)

hibridación Mezcla de orbitales atómicos de diferentes tipos para producir un conjunto de orbitales híbridos (moleculares) equivalentes. (Sección 9.5)

hidratación Interacciones entre el soluto y las moléculas del disolvente (solvatación) cuando el disolvente es agua. (Sección 13.1)

hidrocarburos Compuestos formados sólo por carbono e hidrógeno. (Sección 2.9)

hidrocarburos aromáticos Compuestos hidrocarburos cuyos átomos de carbono tienen un arreglo cíclico plano, unidos por enlaces σ y π deslocalizados. (Sección 25.2)

hidrofílico Atracción de ciertas moléculas por el agua. El término con frecuencia se utiliza para describir un tipo de coloide. (Sección 13.6)

hidrofóbico Repulsión de ciertas moléculas por el agua. El término con frecuencia se utiliza para describir un tipo de coloide. (Sección 13.6)

hidrólisis Reacción química con agua en la que la molécula de agua se descompone en H^+ y OH^-. Cuando un catión o un anión reacciona con agua el pH cambia. (Sección 16.9)

hidrometalurgia Procesos químicos acuosos para recuperar un metal de una mena. (Sección 23.3)

hidruros iónicos Compuestos que se forman cuando el hidrógeno reacciona con metales alcalinos y también con metales alcalinotérreos pesados (Ca, Sr y Ba); estos compuestos contienen el ion hidruro, H^-. (Sección 22.2)

hidruros metálicos Compuestos que se forman cuando el hidrógeno reacciona con metales de transición; estos compuestos contienen el ion hidruro H^-. (Sección 22.2)

hidruros moleculares Compuestos que se forman cuando el hidrógeno reacciona con no metales y metaloides. (Sección 22.2)

hipótesis Explicación probable de una serie de observaciones o de una ley natural. (Sección 1.3)

hipótesis de Avogadro Afirmación que establece que volúmenes iguales de gases (diferentes) a la misma temperatura y presión contienen igual número de moléculas. (Sección 10.3)

hoja beta Forma estructural de proteínas en la que dos cadenas de aminoácidos están unidas mediante enlaces por puente de hidrógeno en una configuración en forma de cremallera. (Sección 25.7)

hueco Espacio libre en la banda de valencia de un semiconductor, creado por medio de dopado. (Sección 12.3)

indicador Sustancia añadida a una disolución, que cambia de color cuando el soluto agregado ha reaccionado con todo el soluto presente en la disolución. (Sección 4.6)

intercambio iónico Proceso en el que los iones de una disolución se sustituyen por otros iones que estaban sujetos a la superficie de una resina de intercambio iónico; por ejemplo el intercambio de cationes de agua dura, como el Ca^{2+}, por un catión de agua blanda, como el Na^+, se utiliza para ablandar el agua. (Sección 18.6)

interhalógenos Compuestos formados entre dos elementos halógenos diferentes. Entre algunos ejemplos se encuentran el IBr y el BrF_3. (Sección 22.4)

intermediario Sustancia formada en una etapa elemental de un mecanismo multietapas, y consumida en otra; no es un reactante ni tampoco un producto final de la reacción completa. (Sección 14.6)

ion Átomo o grupo de átomos (ion poliatómico) eléctricamente cargado; los iones pueden ser cargados positivamente (catión) o negativamente (anión), de acuerdo con la pérdida (carga positiva) o ganancia (carga negativa) de electrones que experimentan los átomos. (Sección 2.7)

ion complejo Grupo formado por un ion metálico central y las bases de Lewis (ligandos) unidas a él. (Secciones 17.5 y 24.1)

ion hidronio (H_3O^+) Forma predominante del protón en disolución acuosa. (Sección 16.2)

ion hidruro Ion formado por la adición de un electrón a un átomo de hidrógeno: H^-. (Sección 7.7)

ion poliatómico Grupo de dos o más átomos cargado eléctricamente. (Sección 2.7)

iones espectadores Iones que pasan sin cambio por una reacción y que aparecen en ambos lados de la ecuación iónica completa. (Sección 4.2)

isómeros Compuestos cuyas moléculas tienen la misma composición general, pero estructuras diferentes. (Sección 24.4)

isómeros de enlace Isómeros estructurales de compuestos de coordinación en los que un ligando difiere en el modo de unirse al ion metálico. (Sección 24.4)

isómeros de una esfera de coordinación Isómeros estructurales de compuestos de coordinación, en los que difieren los ligandos que se encuentran dentro de la esfera de coordinación. (Sección 24.4)

isómeros estructurales Compuestos que tienen la misma fórmula, pero difieren en el arreglo de los enlaces de los átomos. (Secciones 24.4 y 25.3)

isómeros geométricos Compuestos con el mismo tipo y número de átomos, y con la misma clase de enlaces químicos, pero con arreglos espaciales diferentes de esos átomos y enlaces. (Secciones 24.4 y 25.4)

isómeros ópticos Estereoisómeros en los que las dos formas del compuesto son imágenes especulares no pueden superponerse. (Sección 24.4)

isótopos Átomos del mismo elemento que contiene un número diferente de neutrones y que, por lo tanto, tienen masas diferentes. (Sección 2.3)

joule (J) Unidad de energía del SI, 1 kg-m^2/s^2. Una unidad relacionada es la caloría: 4.184 J = 1 cal. (Sección 5.1)

levorrotatorio, o simplemente levo o *l* Término utilizado para catalogar una molécula quiral que rota el plano de polarización de la luz polarizada en un plano hacia la izquierda (en sentido contrario a las manecillas del reloj). (Sección 24.4)

ley científica Afirmación verbal concisa o ecuación matemática que resume un amplio intervalo de observaciones o experiencias. (Sección 1.3)

ley de acción de masas Reglas mediante las que se expresa la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de los reactivos y productos, de acuerdo con la ecuación química balanceada de la reacción. (Sección 15.2)

ley de Avogadro Afirmación que establece que el volumen de un gas, mantenido a temperatura y presión constantes, es directamente proporcional al número de moles del gas. (Sección 10.3)

ley de Beer La luz absorbida por una sustancia (A) es igual al producto de su constante de absorción molar (a), la longitud de la trayectoria por la que pasa la luz (b) y la concentración molar de la sustancia (c): $A = abc$. (Sección 14.2)

ley de Boyle Ley que establece que a temperatura y cantidad de sustancia constante, el producto del volumen y la presión de una determinada cantidad de gas es constante. (Sección 10.3)

ley de Charles Ley que establece que a presión constante, el volumen de una cantidad dada de gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta. (Sección 10.3)

ley de conservación de la masa Ley científica que establece que la masa total de los productos de una reacción química es la misma que la masa total de los reactivos, de tal manera que la masa permanece constante durante la reacción. (Sección 3.1)

ley de Dalton de las presiones parciales Ley que establece que la presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales que cada gas ejercería si estuviera solo en el mismo volumen y a la misma temperatura de la mezcla. (Sección 10.6)

ley de Graham Ley que establece que la velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su peso molecular. (Sección 10.8)

ley de Henry Ley que establece que la concentración de un gas en una disolución, C_g, es proporcional a la presión del gas sobre la disolución: $C_g = kP_g$. (Sección 13.3)

ley de Hess El calor (ΔH) en un proceso dado a presión constante puede expresarse como la suma de los calores (ΔH) de varios procesos que, cuando se juntan, da como resultado el proceso de interés. (Sección 5.6)

ley de la composición constante Ley que establece que la composición elemental de un compuesto puro es siempre la misma, independientemente de su fuente; también se conoce como **ley de las proporciones definidas**. (Sección 1.2)

ley de las proporciones definidas Ley que establece que la composición elemental de una sustancia pura es siempre la misma, independientemente de su fuente; también se conoce como **ley de la composición constante**. (Sección 1.2)

ley de Raoult Ley que establece que la presión parcial de un disolvente sobre una disolución, P_A, está dada por la presión de vapor del disolvente puro, P_A°, por la fracción molar de un disolvente en la disolución, X_A: $P_A = X_A P_A^\circ$. (Sección 13.5)

ley de velocidad Ecuación que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos (y en ocasiones, también con las de los productos). (Sección 14.3)

ligando Ion o molécula que se coordina con un átomo metálico o con un ion metálico para formar un complejo. (Sección 24.1)

ligando bidentado Ligando en el que dos átomos coordinantes se unen a un centro metálico. (Sección 24.2)

ligando monodentado Ligando que se une al ion metálico a través de un solo átomo donante. Ocupa una posición en la esfera de coordinación. (Sección 24.2)

ligando polidentado Ligando en el que dos o más átomos donantes pueden coordinarse con el mismo ion metálico. (Sección 24.2)

lípido Molécula no polar derivada del glicerol y ácidos grasos que es utilizada por los organismos para el almacenamiento de energía a largo plazo. (Sección 25.9)

líquido Materia que tiene un volumen definido pero no una forma específica y toma la forma del recipiente que lo contiene. (Sección 1.2)

líquidos inmiscibles Líquidos que no se mezclan entre sí de manera importante. (Sección 13.3)

litosfera Parte de nuestro ambiente que consiste en tierra sólida. (Sección 23.1)

lixiviación Disolución selectiva de un mineral deseado mediante el paso de una disolución acuosa reactiva a través de una mena. (Sección 23.3)

lluvia ácida Agua de lluvia que se ha vuelto ácida debido a la absorción de óxidos ácidos contaminantes, en especial el SO_3, producido por actividades humanas. (Sección 18.4)

longitud de enlace Distancia entre los centros de dos átomos enlazados. (Sección 8.8)

longitud de onda Distancia entre puntos idénticos de ondas sucesivas. (Sección 6.1)

masa Medida de la cantidad de material en un cuerpo. Mide la resistencia de un objeto al movimiento. En unidades del SI, la masa se mide en kilogramos. (Sección 1.4)

masa crítica Cantidad de material fisionable necesario para mantener una reacción nuclear en cadena. (Sección 21.7)

masa molar Masa de un mol de sustancia expresada en gramos; es numéricamente igual al peso formular en unidades de masa atómica. (Sección 3.4)

masa supercrítica Cantidad de material fisionable mayor que la masa crítica. (Sección 21.7)

materia Todo lo que ocupe espacio y tenga masa; material físico del universo. (Sección 1.1)

mecanismo de reacción Descripción detallada, o modelo, de cómo ocurre una reacción; es decir, el orden en que los enlaces se rompen y se forman, y los cambios en las posiciones relativas de los átomos, cuando la reacción se lleva a cabo. (Sección 14.6)

media reacción Ecuación de oxidación o de reducción que muestra explícitamente a los electrones involucrados, por ejemplo, $Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$. (Sección 20.2)

mena Fuente de un elemento deseado o mineral, en general acompañada por grandes cantidades de otros materiales, como arena y arcilla. (Sección 23.1)

metales alcalinos Elementos del grupo 1A de la tabla periódica. (Sección 7.7)

metales alcalinotérreos Elementos del grupo 2A de la tabla periódica. (Sección 7.7)

metales del bloque *f* Los elementos lantánidos y actínidos en los que los orbitales 4*f* o 5*f* están parcialmente ocupados. (Sección 6.9)

metaloides Elementos que se encuentran a lo largo de la línea diagonal que separa a los metales de los no metales en la tabla periódica; las propiedades de los metaloides son intermedias entre las que presentan los metales y los no metales. (Sección 2.5)

metalurgia Ciencia que trata de la extracción de metales de sus fuentes naturales mediante una combinación de procesos químicos y físicos. También se ocupa de las propiedades y estructuras de los metales y aleaciones. (Sección 23.1)

método científico Proceso general de adelantar el conocimiento científico mediante la realización de observaciones experimentales y la formulación de hipótesis, teorías y leyes. (Sección 1.3)

mezcla Combinación de dos o más sustancias en la que cada sustancia mantiene su propia identidad química. (Sección 1.2)

mezcla racémica Mezcla con cantidades iguales de formas dextrorrotatorias y levorrotatorias de una molécula quiral. Una mezcla racémica no rota el plano de la luz polarizada. (Sección 24.4)

microestado Estado de un sistema en un instante particular; una de las varias formas equivalentes energéticamente posibles de acomodar los componentes de un sistema para lograr un estado particular. (Sección 19.3)

mineral Material sólido e inorgánico presente en la naturaleza, como el carbonato de calcio, el cual se encuentra como calcita. (Sección 23.1)

miscible Líquidos que se mezclan en todas las proporciones. (Sección 13.3)

modelo de colisiones Modelo de velocidades de reacción basado en la idea de que las moléculas deben colisionar para reaccionar; explica los factores que influyen en las velocidades de reacción, en términos de la frecuencia de las colisiones, el número de colisiones cuyas energías exceden la energía de activación, y la probabilidad de que las colisiones ocurran con orientaciones adecuadas. (Sección 14.5)

modelo de llave-cerradura Modelo de la acción enzimática en el que el sustrato se representa como si embonara específicamente en el sitio activo de la enzima. Se supone que al unirse con el sitio activo, el sustrato de alguna manera se activa para llevar a cabo la reacción. (Sección 14.7)

modelo de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (RPECV) Modelo que explica el arreglo geométrico de pares de electrones compartidos y no compartidos de un átomo central, en términos de las repulsiones entre pares de electrones. (Sección 9.2)

modelo del mar de electrones Modelo que representa al metal como una conformación de cationes metálicos en un "mar de electrones" de valencia. (Sección 23.5)

mol Cantidad de materia en gramos que contiene un número de Avogadro (6.022×10^{23}) de unidades individuales contenidas; por ejemplo, un mol de H_2O es 6.022×10^{23} moléculas de H_2O. (Sección 3.4)

molalidad Concentración de una disolución expresada como moles de soluto por kilogramo de disolvente; se simboliza como *m*. (Sección 13.4)

molaridad Concentración de una disolución expresada como moles de soluto por litro de disolución; se simboliza como *M*. (Sección 4.5)

molécula Combinación química de dos o más átomos. (Secciones 1.1 y 2.6)

molécula diatómica Molécula formada por sólo dos átomos. (Sección 2.6)

molécula polar Molécula que posee un momento dipolar diferente de cero. (Sección 8.4)

molecularidad Número de moléculas que participan como reactivos en una reacción elemental. (Sección 14.6)

momento Producto de la masa, *m*, y la velocidad, *v*, de un objeto. (Sección 6.4)

momento dipolar Medida de la separación y magnitud de cargas parcialmente positivas y negativas de moléculas polares. (Sección 8.4)

monómeros Moléculas con pesos moleculares bajos que pueden unirse entre sí (polimerizarse) para formar un polímero. (Sección 12.6)

monosacárido Azúcar simple que comúnmente contiene seis átomos de carbono. La unión de unidades de monosacáridos por reacciones de condensación da como resultado la formación de polisacáridos. (Sección 25.8)

movimiento de traslación Movimiento en el que una molécula completa se mueve en una dirección definida. (Sección 19.3)

movimiento rotacional Movimiento de una molécula como si girara como un trompo. (Sección 19.3)

movimiento vibratorio Movimiento de los átomos dentro de una molécula en donde se acercan y se alejan periódicamente entre sí. (Sección 19.3)

nanomaterial Material cuyas características útiles son el resultado de dimensiones en el intervalo de 1 a 100 nm. (Sección 12.9)

nanotecnología Tecnología que depende de las propiedades de la materia en la nanoescala, es decir, en el intervalo de 1 a 100 nm. (Sección 12.9)

negro de carbón Forma microcristalina del carbono. (Sección 22.9)

neutrón Partícula eléctricamente neutra que se encuentra en el núcleo de un átomo; tiene aproximadamente la misma masa que un protón. (Sección 2.3)

no electrolito Sustancia que no se ioniza en agua y, como consecuencia, forma una disolución no conductora. (Sección 4.1)

nodo Lugar geométrico de los puntos de un átomo en el que la densidad electrónica es cero. Por ejemplo, el nodo de un orbital 2*s* es una superficie esférica. (Sección 6.6)

nomenclatura química Reglas utilizadas para nombrar sustancias. (Sección 2.8)

núcleo Parte muy pequeña, muy densa y cargada positivamente de un átomo; consta de protones y neutrones. (Sección 2.2)

nucleón Partícula que se encuentra en el núcleo de un átomo. (Sección 21.1)

nucleótido Compuesto que se forma a partir de una molécula de ácido fosfórico, una molécula de azúcar, y una base nitrogenada orgánica. Los nucleótidos forman polímeros lineales conocidos como ADN y ARN, los cuales intervienen en la síntesis de proteínas y en la reproducción celular. (Sección 25.11)

núclido Núcleo de un isótopo específico de un elemento. (Sección 2.3)

número atómico Número de protones en el núcleo de un átomo de un elemento (este número determina la identidad del elemento). (Sección 2.3)

número cuántico magnético de espín (m_s) Número cuántico asociado con el espín del electrón; puede tener los valores $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. (Sección 6.7)

número de Avogadro Equivale a 6.022×10^{23} unidades que existen en un mol. Por ejemplo el número de átomos de ^{12}C en exactamente 12 g de ^{12}C; es igual a 6.022×10^{23}. (Sección 3.4)

número de coordinación Número de átomos adyacentes a los que un átomo se encuentra directamente unido. En un complejo, el número de coordinación del ion metálico es el número de átomos donantes a los que está unido. (Secciones 11.7 y 24.1)

número de masa Suma del número de protones y neutrones en el núcleo de un átomo específico. (Sección 2.3)

número de oxidación (estado de oxidación) Número hipotético positivo o negativo que se asigna a un elemento de una molécula o ion, sobre la base de un conjunto de reglas formales; hasta cierto punto refleja el carácter positivo o negativo de dicho átomo. (Sección 4.4)

números mágicos Número de protones y neutrones que da como resultado un núcleo muy estable. (Sección 21.2)

ondas de materia Término utilizado para describir las características ondulatorias de una partícula. (Sección 6.4)

ópticamente activo Que posee la capacidad de rotar el plano de la luz polarizada. (Sección 24.4)

orbital Estado de energía permitido para un electrón en el modelo mecánico-cuántico del átomo; el término orbital también se utiliza para describir la distribución espacial del electrón. Un orbital se define mediante los valores de tres números cuánticos: *n*, *l* y m_l. (Sección 6.5)

orbital híbrido Orbital que resulta de la mezcla de orbitales atómicos de diferentes tipos en el mismo átomo. Por ejemplo, un híbrido sp^3 resulta de la mezcla, o hibridación, de un orbital *s* y tres orbitales *p*. (Sección 9.5)

orbital molecular (OM) Estado permitido para un electrón en una molécula. De acuerdo con la teoría de orbitales moleculares, un orbital molecular es totalmente análogo a un orbital atómico, el cual es un estado permitido para un electrón en un átomo. La mayoría de los orbitales moleculares de enlace se clasifican como σ o π, según la disposición de la densidad electrónica con respecto al eje internuclear. (Sección 9.7)

orbital molecular de antienlace Orbital molecular en el que la densidad electrónica se concentra fuera de la región entre los dos núcleos de átomos enlazados. Tales orbitales, designados como σ^* o π^*, son menos estables (o tienen mayor energía) que los orbitales moleculares de enlace. (Sección 9.7)

orbital molecular de enlace Orbital molecular en el que la densidad electrónica se concentra en la

región internuclear. La energía del orbital molecular de enlace es menor que la energía de los orbitales atómicos individuales a partir de los cuales se forma. (Sección 9.7)

orbital molecular pi (π) Orbital molecular que concentra la densidad electrónica en lados opuestos de una línea imaginaria que pasa a través del núcleo. (Sección 9.8)

orbital molecular sigma (σ) Orbital molecular que centra la densidad electrónica alrededor de una línea imaginaria que pasa a través de dos núcleos. (Sección 9.7)

orbitales de valencia Orbitales que contienen los electrones de la capa externa de un átomo. (Capítulo 7: Introducción)

orden de enlace Número de pares de electrones de enlace compartidos entre dos átomos, menos el número de pares de electrones antienlazantes: orden de enlace = (número de electrones de enlace − número de electrones de antienlace)/2. (Sección 9.7)

orden de reacción Potencia a la que se eleva la concentración del reactivo en la ley de velocidad. (Sección 14.3)

orden general de reacción Suma de los órdenes de reacción de todos los reactivos que aparecen en la expresión de velocidad, cuando ésta puede expresarse como $velocidad = k[A]^a[B]^b\ldots$ (Sección 14.3)

ósmosis Movimiento neto de un disolvente a través de una membrana semipermeable hacia la disolución que tiene una mayor concentración de soluto. (Sección 13.5)

ósmosis inversa Proceso mediante el cual las moléculas de agua se mueven por la acción de una presión elevada a través de una membrana semipermeable, desde una disolución más concentrada hacia una menos concentrada. (Sección 18.5)

oxiácido Compuesto que se forma al reaccionar un óxido ácido (anhídrido no metálico) más agua. (Sección 16.10)

oxianión Anión poliatómico que contiene uno o más átomos de oxígeno. (Sección 2.8)

oxidación Proceso en el que una sustancia pierde uno o más electrones. (Sección 4.4)

óxido ácido (anhídrido ácido) Óxido que reacciona con una base para formar una sal, o con agua para formar un ácido. (Sección 22.5)

óxido básico (anhídrido básico) Óxido metálico que reacciona con agua para formar una base, o con un ácido para formar una sal y agua. (Sección 22.5)

óxidos (metálicos) e hidróxidos anfóteros Óxidos e hidróxidos que sólo son ligeramente solubles en agua, pero que se disuelven al agregarles un ácido o una base. (Sección 17.5)

ozono Nombre dado al O_3, un alótropo del oxígeno. (Sección 7.8)

par ácido-base conjugado Un ácido y una base, como H_2O y OH^-, que sólo difieren por la presencia o ausencia de un protón y son parte de un equilibrio ácido base. (Sección 16.2)

par enlazante En una estructura de Lewis, par de electrones que comparten dos átomos. (Sección 9.2)

par no enlazante En una estructura de Lewis, par de electrones asignados por completo a un átomo; también se le conoce como par solitario. (Sección 9.2)

paramagnetismo Propiedad que una sustancia posee si contiene uno o más electrones desapareados. Una sustancia paramagnética es atraída hacia un campo magnético. (Sección 9.8)

partes por billón (ppb) Concentración de una disolución de soluto por 10^9 (miles de millones) de disolución; es aproximadamente igual a microgramos de soluto por litro de disolución para disoluciones acuosas. (Sección 13.4)

partes por millón (ppm) Concentración de una disolución de soluto por 10^6 (millones) de disolución; es aproximadamente igual a miligramos de soluto por litro de disolución para disoluciones acuosas. (Sección 13.4)

partículas alfa Partículas que son idénticas al núcleo del helio-4, y que consisten en dos protones y dos neutrones; su símbolo es ${}^4_2\text{He}$ o ${}^4_2\alpha$. (Sección 21.1)

partículas beta Electrones energéticos rápidos emitidos desde el núcleo; símbolo ${}^{0}_{-1}e$. (Sección 21.1)

partículas subatómicas Partículas como los protones, neutrones y electrones en un átomo. (Sección 2.2)

pascal (Pa) Unidad de presión del SI: 1 Pa = 1 N/m^2. (Sección 10.2)

periodo Conjunto de elementos que se encuentra en una fila horizontal de la tabla periódica. (Sección 2.5)

peso atómico Masa promedio de los átomos de un elemento expresada en unidades de masa atómica (uma); es numéricamente igual a la masa en gramos de un mol del elemento. (Sección 2.4)

peso formular Masa del conjunto de átomos representados por una fórmula química. Por ejemplo, el peso formular del NO_2 (46.0 uma) es la suma de las masas de un átomo de nitrógeno y de dos átomos de oxígeno. (Sección 3.3)

peso molecular Masa del conjunto de átomos representados por la fórmula química de una molécula. (Sección 3.3)

petróleo Combustible líquido presente en la naturaleza compuesto por cientos de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos. (Sección 5.8)

pH Potencial Hidrógeno. Logaritmo negativo base 10 de la concentración de iones de hidrógeno acuoso: $pH = -\log[H^+]$. (Sección 16.4)

pirometalurgia Proceso por medio del cual el calor convierte al mineral de una mena de una forma química a otra y, en algún momento, en un metal libre. (Sección 23.2)

plástico Material formado de una macromolécula orgánica llamada polímero; carece de un punto fijo de ebullición y posee propiedades de flexibilidad y elasticidad que permite moldearlo mediante la aplicación de calor y presión. (Sección 12.6)

plástico termofijo Polímero que, una vez formado en un molde particular, no puede moldearse de nuevo mediante la aplicación de calor y presión. (Sección 12.2)

polaridad de enlace Medida del grado en el que los electrones se comparten de manera desigual entre los dos átomos que forman un enlace químico. (Sección 8.4)

polarizabilidad Facilidad con que la nube electrónica de un átomo o molécula se distorsiona por una influencia externa, y que por lo tanto origina un momento dipolar. (Sección 11.2)

polimerización por adición Polimerización que ocurre por el acoplamiento de monómeros utilizando sus enlaces múltiples sin formar otros productos durante la reacción. (Sección 12.6)

polimerización por condensación Polimerización en la que las moléculas se unen unas con otras mediante reacciones de condensación. (Sección 12.6)

polímero Molécula grande de alta masa molecular formada por la unión, o polimerización, de un gran número de moléculas de baja masa molecular. Las moléculas individuales que forman el polímero se conocen como monómeros. (Sección 12.6)

polipéptido Polímero de aminoácidos que tiene un peso molecular de menos de 10,000. (Sección 25.7)

polisacárido Sustancia formada por muchas unidades de monosacáridos enlazados. (Sección 25.8)

porcentaje de ionización Porcentaje de una sustancia que experimenta la ionización en disolución acuosa. El término aplica a las disoluciones de ácidos y bases débiles. (Sección 16.6)

porcentaje de masa Cantidad de unidades de masa de una sustancia en 100 unidades (iguales) de masa total que la contienen. (Sección 13.4)

porcentaje de rendimiento Razón del rendimiento real (experimental) de un producto con respecto a su rendimiento teórico (calculado), multiplicado por 100. (Sección 3.7)

porfirina Complejo derivado de la molécula de porfina. (Sección 24.2)

positrón Partícula con la misma masa que un electrón, pero con carga positiva; su símbolo es ${}^{0}_{1}e$. (Sección 21.1)

potencial de celda Medida de la fuerza impulsora, o de "presión eléctrica", para realizar una reacción electroquímica; se mide en voltios: 1 V = 1 J/C. También se le conoce como fuerza electromotriz (fem). (Sección 20.4)

potencial de electrodo estándar Vea potencial de reducción estándar. (Sección 20.24)

potencial de reducción estándar (E°_{red}) Potencial de una semirreacción de reducción bajo condiciones estándar, medido con respecto al electrodo de hidrógeno estándar. El potencial de reducción estándar también se conoce como potencial de electrodo estándar. (Sección 20.4)

precipitado Sustancia insoluble que se forma en una disolución y se separa de ella. (Sección 4.2)

precisión Cercanía entre diversas medidas coincidentes de la misma cantidad; reproducibilidad de una medición. (Sección 1.5)

presión Medida de la fuerza ejercida sobre una unidad de área. En química, la presión en general se expresa en unidades de atmósferas (atm) o torr: 760 torr = 1 atm; en el SI, las unidades de presión se expresan en pascales (Pa). (Sección 10.2)

presión atmosférica estándar Se define como 760 torr o, en unidades SI, 101.325 kPa. (Sección 10.2)

presión crítica Presión a la que un gas, en su temperatura crítica, se convierte a estado líquido. (Sección 11.4)

presión de vapor Presión ejercida por un vapor en equilibrio con su fase líquida o sólida. (Sección 11.5)

presión osmótica Presión que debe aplicarse a una disolución para detener la ósmosis de un disolvente puro hacia la disolución. (Sección 13.5)

presión parcial Presión ejercida por un gas específico en una mezcla gaseosa. (Sección 10.6)

primera ley de la termodinámica Afirmación basada en nuestra experiencia que establece que la energía se conserva en cualquier proceso. Podemos expresar esta ley de muchas maneras. Una de las expresiones más útiles es la que establece que el cambio en la energía interna, ΔE, de un sistema en cualquier proceso, es igual al calor, q, añadido al sistema, más el trabajo, w, que realiza el entorno sobre el sistema: $\Delta E = q + w$. (Sección 5.2)

principio de exclusión de Pauli Regla que establece que dos electrones de un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (n, l, m_l y m_s). Como consecuencia de este principio, no

pueden existir más de dos electrones en cualquier orbital atómico. (Sección 6.7)

principio de incertidumbre Principio que establece que existe una incertidumbre inherente a la precisión con la que podemos especificar simultáneamente la posición y el momento de una partícula. Esta incertidumbre es importante sólo para las partículas cuya masa es extremadamente pequeña, como en el caso de los electrones. (Sección 6.4)

principio de Le Châtelier Principio que establece que cuando perturbamos un sistema en equilibrio químico, las concentraciones relativas de los reactivos y productos cambian para revertir parcialmente los efectos de la perturbación. (Sección 15.7)

proceso Bayer En la recuperación de aluminio, procedimiento hidrometalúrgico para purificar la bauxita de las menas que la contienen. (Sección 23.3)

proceso cal-carbonato Método utilizado en el tratamiento de agua a gran escala para reducir su dureza mediante la eliminación de Mg^{2+} y Ca^{2+}. Las sustancias añadidas al agua son cal, CaO, o hidróxido de calcio [cal apagada, $Ca(OH)^2$], y carbonato de sodio, Na_2CO_3, en cantidades definidas por las concentraciones de los iones no deseados. (Sección 18.6)

proceso endotérmico Proceso en el que un sistema absorbe calor de sus alrededores. Proceso que requiere energía de su entorno para llevarse a cabo. (Sección 5.2)

proceso espontáneo Proceso que puede proceder en una dirección dada, como se escribe o describe, sin la necesidad de ser impulsado por una fuente de energía externa. Un proceso puede ser espontáneo, aunque sea muy lento. (Sección 19.1)

proceso exotérmico Proceso en el que un sistema libera calor hacia sus alrededores. (Sección 5.2)

proceso Haber Sistema catalítico y condiciones de temperatura y presión, desarrollado por Fritz Haber y colaboradores para la formación de NH_3 a partir de H_2 y N_2. (Sección 15.1)

proceso Hall Proceso utilizado para obtener aluminio a partir de la electrólisis de Al_2O_3 disuelto en criolita fundida, Na_3AlF_6. (Sección 23.4)

proceso irreversible Proceso que no puede revertirse para restablecer los estados originales tanto del sistema como de su entorno. Cualquier proceso espontáneo es irreversible. (Sección 19.1)

proceso isotérmico Aquél que ocurre a temperatura constante. (Sección 19.1)

proceso Ostwald Proceso industrial utilizado para producir ácido nítrico a partir del amoniaco. El NH_3 se oxida catalíticamente con O_2 para formar NO; el NO en el aire se oxida a NO_2; el HNO_3 se forma en una reacción de desproporción cuando el NO_2 se disuelve en agua. (Sección 22.7)

proceso reversible Proceso que puede pasar de un estado a otro por exactamente la misma trayectoria; un sistema en equilibrio es reversible si el equilibrio puede ser desplazado por una modificación infinitesimal de una variable como la temperatura. (Sección 19.1)

proceso sol-gel Proceso en el que se producen partículas extremadamente pequeñas (0.003 a 0.1 μm de diámetro) de tamaño uniforme, en una serie de etapas químicas seguidas de calentamiento controlado. (Sección 12.4)

producto Sustancia producida en una reacción química; aparece del lado derecho de la flecha de una ecuación química. (Sección 3.1)

propiedad Característica que proporciona identidad única a una muestra de materia. (Sección 1.1)

propiedad extensiva Propiedad que depende de la cantidad de material considerado; por ejemplo, masa o volumen. (Sección 1.3)

propiedad intensiva Propiedad que es independiente de la cantidad de material considerada, por ejemplo, la densidad. (Sección 1.3)

propiedades coligativas Propiedades de un disolvente (disminución de la presión de vapor, disminución del punto de congelación, aumento del punto de ebullición, presión osmótica) que dependen de la concentración total de las partículas del soluto presente. (Sección 13.5)

propiedades físicas Propiedades que pueden medirse sin cambiar la composición de una sustancia, por ejemplo, el color y el punto de congelación. (Sección 1.3)

propiedades químicas Propiedades que describen la composición de una sustancia y su reactividad; cómo la sustancia reacciona o se transforma en otras sustancias. (Sección 1.3)

protección catódica Forma de proteger a un metal contra la corrosión, haciéndolo el cátodo de una celda voltaica. Esto puede lograrse pegándole un metal que sea más fácil de oxidar, el cual funciona como un ánodo de sacrificio, al metal a proteger. (Sección 20.8)

proteína Biopolímero formado a partir de aminoácidos unidos por enlace peptídico. (Sección 25.7)

protio Isótopo más común del hidrógeno. (Sección 22.2)

protón Partícula subatómica cargada positivamente que se encuentra en el núcleo de un átomo. (Sección 2.3)

punto de ebullición normal Temperatura a la cual un material hierve a 1 atm de presión. (Sección 11.5)

punto de equivalencia En una titulación, el punto en el que el soluto añadido reacciona por completo con el soluto presente en la disolución. (Sección 4.6)

punto de fusión normal Temperatura a la cual un material funde a 1 atm de presión. (Sección 11.6)

punto triple Temperatura a la que las fases sólida, líquida y gaseosa coexisten en equilibrio. (Sección 11.6)

química Disciplina científica que trata sobre la composición, propiedades y transformaciones de la materia. (Capítulo 1: Introducción)

química orgánica Estudio de los compuestos que contienen carbono y que por lo general contienen enlaces carbono-carbono. (Sección 2.9; Capítulo 25: Introducción)

química verde Química que promueve el diseño y la aplicación de productos y procesos químicos que sean compatibles con la salud humana, y que preserve el ambiente. (Sección 18.7)

quiral Término que describe a una molécula o ion que no puede superponerse sobre su imagen especular. (Secciones 24.4 y 25.5)

rad Medida de la energía de radiación que absorbe un tejido u otro material biológico; 1 rad = transferencia de 1×10^{-2} J de energía por kilogramo de material. (Sección 21.9)

radiación electromagnética (energía radiante) Forma de energía que tiene ondas características, la cual se propaga a través del vacío a una velocidad característica de 3.00×10^8 m/s. (Sección 6.1)

radiación gamma Radiación electromagnética de alta energía que emana del núcleo de un átomo radiactivo cuando los nucleones de éste se reorganizan para formar arreglos más estables. (Sección 21.1)

radiación ionizante Radiación que tiene suficiente energía para eliminar un electrón de una molécula, y por lo tanto ionizarla. (Sección 21.9)

radiación no ionizante Radiación que no tiene la energía suficiente para separar un electrón de una molécula. (Sección 21.9)

radiactivo Que posee radiactividad, la cual es la desintegración espontánea de un núcleo atómico inestable, acompañada por la emisión de radiación. (Sección 2.2; Capítulo 21: Introducción)

radical libre Sustancia con uno o más electrones desapareados. (Sección 21.9)

radio atómico de enlace Radio de un átomo definido por las distancias que lo separan de otros átomos a los que está enlazado químicamente. (Sección 7.3)

radio atómico Estimación del tamaño de un átomo. Vea radio atómico de enlace. (Sección 7.3)

radioisótopo Isótopo radiactivo; es decir, uno que experimenta cambios nucleares con emisión de radiación. (Sección 21.1)

radionúclido Núclido radiactivo. (Sección 21.1)

radiotrazador Radioisótopo que puede utilizarse para trazar la trayectoria de un elemento en un sistema químico. (Sección 21.5)

raíz de la velocidad cuadrática media (μ) Raíz cuadrada del promedio de las velocidades al cuadrado de las moléculas de gas, en una muestra de gas. (Sección 10.7)

rayos catódicos Flujos de electrones que se producen cuando se aplica un alto voltaje a los electrodos de un tubo al vacío. (Sección 2.2)

reacción bimolecular Reacción elemental que involucra dos moléculas. (Sección 14.6)

reacción de adición Reacción en la que un reactivo se agrega a los dos átomos de carbono de un enlace múltiple carbono-carbono. (Sección 25.3)

reacción de combinación Reacción química en la que dos o más sustancias se combinan para formar un solo producto. (Sección 3.2)

reacción de combustión Reacción química que ocurre con desprendimiento de calor y en general produce una flama; la mayoría de las combustiones involucran reacciones con oxígeno, como al encender un cerillo. (Sección 3.2)

reacción de condensación Reacción química en la que una pequeña molécula (como la del agua) se separa de entre dos moléculas que reaccionan. (Secciones 12.6 y 22.8)

reacción de descomposición Reacción química en la que un solo compuesto reacciona para dar dos o más productos. (Sección 3.2)

reacción de desplazamiento Reacción en la que un elemento reacciona con un compuesto y desplaza uno de los elementos del compuesto. (Sección 4.4)

reacción de electrólisis Reacción redox no espontánea que se produce como resultado del paso de una corriente bajo un potencial eléctrico externo suficiente. Los dispositivos en los que se efectúan las reacciones de electrólisis se conocen como celdas electrolíticas. (Sección 20.9)

reacción de intercambio (metátesis) Reacción entre compuestos que cuando se escriben como ecuación molecular parecen involucrados en el intercambio de iones de los dos reactivos. (Sección 4.2)

reacción de metátesis (intercambio) Reacción en la que dos sustancias reaccionan por medio del intercambio de sus iones componentes: $AX + BY \longrightarrow AY + BX$. Las reacciones de precipitación y de neutralización ácido-base son ejemplos de reacciones de metátesis. (Sección 4.2)

reacción de neutralización Reacción en la que un ácido y una base reaccionan en cantidades estequiométricamente equivalentes; la reacción de neutralización entre un ácido y un hidróxido metálico produce agua y una sal. (Sección 4.3)

reacción de oxidación-reducción (redox) Reacción química en la que cambian los estados de oxidación de ciertos átomos debido a la transferencia de electrones. (Capítulo 20: Introducción)

reacción de precipitación Reacción que ocurre entre sustancias en disolución en la que uno de los productos es insoluble. (Sección 4.2)

reacción de primer orden Reacción en la que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de un solo reactivo, elevada a la primera potencia. (Sección 14.4)

reacción de segundo orden Reacción en la que el orden de reacción general (la suma de los exponentes de la concentración) en la ley de velocidad es 2. (Sección 14.4)

reacción elemental Proceso en una reacción química que se efectúa en una sola etapa. Una reacción química completa consiste en una o más reacciones elementales o etapas. (Sección 14.6)

reacción en cadena Serie de reacciones en la que una reacción inicia la siguiente. (Sección 21.7)

reacción redox (oxidación-reducción) Reacción en la que ciertos átomos experimentan cambios en sus estados de oxidación. Si la sustancia aumenta su estado de oxidación, se oxida; si la sustancia disminuye su estado de oxidación, se reduce. (Sección 4.4 y Capítulo 20: Introducción)

reacción termolecular Reacción elemental que involucra tres moléculas. Estas reacciones son raras. (Sección 14.6)

reacción termonuclear Otro nombre para las reacciones de fusión; reacciones en las que dos núcleos ligeros se unen para formar uno más masivo. (Sección 21.8)

reacción unimolecular Reacción elemental que involucra a una sola molécula. (Sección 14.6)

reacciones de sustitución Reacciones en las que un átomo (o grupo de átomos) reemplaza a otro átomo (o grupo) dentro de una molécula; por lo general, las reacciones de sustitución son comunes en los alcanos e hidrocarburos aromáticos. (Sección 25.4)

reacciones químicas Procesos mediante los cuales una o más sustancias se transforman en otras; también se conocen como cambios químicos. (Sección 1.3)

reactivo Sustancia inicial en una reacción química; aparece del lado izquierdo de la flecha de una ecuación química. (Sección 3.1)

reactivo limitante Reactivo presente como la cantidad estequiométrica más pequeña en una mezcla de reactivos; la cantidad de producto que puede formar está limitada por el consumo del reactivo limitante. (Sección 3.7)

red cristalina Red imaginaria de puntos en los que la unidad de repetición de la estructura de un sólido (el contenido de la celda unitaria) puede visualizarse fija para obtener la estructura del cristal. Cada punto representa un entorno idéntico en el cristal. (Sección 11.7)

reducción Proceso en el que una sustancia gana uno o más electrones. (Sección 4.4)

refinación Proceso para convertir una forma impura de un metal en una sustancia más útil de composición bien definida. Por ejemplo, el lingote de arrabio (de hierro) crudo de un alto horno se refina en un convertidor para producir aceros de composición deseada. (Sección 23.2)

regla de Hund Regla que establece que los electrones ocupen orbitales degenerados para incrementar al máximo el número de electrones con el mismo espín. En otras palabras, cada orbital tiene un electrón en él antes de que ocurra el apareamiento de electrones en los orbitales. Observe que esta regla sólo aplica a orbitales degenerados, lo que significa que tienen la misma energía. (Sección 6.8)

regla del octeto Regla que establece que los átomos unidos tienden a poseer o a compartir un total de ocho electrones de la capa de valencia. (Sección 8.1)

rem Medida del daño biológico ocasionado por radiación; rem = rad × EBR. (Sección 21.9)

rendimiento teórico Cantidad de producto que se estima obtener cuando todos los reactivos limitantes reaccionan al 100% de acuerdo con la reacción balanceada. (Sección 3.7)

sal Compuesto iónico que se forma al reemplazar uno o más hidrógenos de un ácido por otros cationes. (Sección 4.3)

salinidad Medida del contenido de sal en el agua de mar, salmuera o en agua salobre. Es igual a la masa en gramos de sales disueltas presentes en 1 kg de agua de mar. (Sección 18.5)

saponificación Hidrólisis de un éster en presencia de una base. (Sección 25.4)

segunda ley de la termodinámica Afirmación basada en nuestra experiencia que indica que hay una dirección en la forma en que ocurren los eventos en la naturaleza. Cuando un proceso ocurre de manera espontánea en una dirección, no es espontáneo en la dirección inversa. Es posible plantear la segunda ley de diferentes formas, pero todas se remiten a la misma idea sobre la espontaneidad. Uno de los planteamientos más comunes en el contexto de la química es que en cualquier proceso espontáneo, la entropía del universo aumenta. (Sección 19.2)

semiconductor Sólido con conductividad eléctrica entre un metal y un material aislante. (Sección 12.1)

semiconductor elemental Material semiconductor formado por un solo elemento cuya conductividad eléctrica es intermedia entre los metales y los aislantes. (Sección 12.3)

serie de actividad Lista de metales ordenada de manera decreciente de acuerdo con la facilidad para oxidarse. (Sección 4.4)

serie de desintegración nuclear Serie de reacciones nucleares que inicia con un núcleo inestable y termina con uno estable; también se conoce como serie radiactiva. (Sección 21.2)

serie espectroquímica Lista de ligandos ordenados según sus capacidades para desdoblar las energías del orbital *d* (de acuerdo con la terminología del modelo de campo cristalino). (Sección 24.6)

serie isoelectrónica Serie de átomos, iones o moléculas que tiene el mismo número de electrones. (Sección 7.3)

serie radiactiva Serie de reacciones nucleares que comienza con un núcleo inestable y termina con uno estable. También se le conoce como serie de desintegración nuclear. (Sección 21.2)

silicatos Compuestos que contienen silicio y oxígeno, estructuralmente se basan en el tetraedro SiO_4. (Sección 22.10)

símbolo de Lewis (símbolo de electrón-punto) Símbolo químico para un elemento, con un punto para cada electrón de valencia. (Sección 8.1)

sistema En termodinámica, parte del universo que elegimos estudiar. Debemos ser cuidadosos al establecer exactamente lo que contiene el sistema y la transferencia de energía que puede tener con sus alrededores. (Sección 5.1)

sistema métrico Sistema de medición utilizado por la ciencia en la mayoría de los países. El metro y el gramo son ejemplos de unidades métricas. (Sección 1.4)

sitio activo Región específica de un catalizador heterogéneo o de una enzima en la que ocurre la reacción. (Sección 14.7)

sólido Materia que tiene forma y volumen definidos. (Sección 1.2)

sólido amorfo Sólido cuyo arreglo molecular carece de un amplio patrón regular. (Sección 11.7)

sólido cristalino (cristal) Sólido cuyo arreglo interno de átomos, moléculas o iones muestra una repetición regular en cualquier dirección a través del sólido. (Sección 11.7)

sólidos de red covalente Sólidos en los que las unidades que forman la red tridimensional están unidos por enlaces covalentes. (Sección 11.8)

sólidos iónicos Sólidos formados por iones. (Sección 11.8)

sólidos metálicos Sólidos formados por átomos metálicos. (Sección 11.8)

sólidos moleculares Sólidos que están compuestos de moléculas. (Sección 11.8)

solubilidad Cantidad de una sustancia que se disuelve en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica para formar una disolución saturada. (Secciones 4.2 y 13.2)

soluto Sustancia disuelta en un disolvente para formar una disolución; en general, es el componente de una disolución presente en la cantidad más pequeña. (Sección 4.1)

solvatación Agrupación de moléculas de disolvente (hidratación si es agua) alrededor de una partícula de soluto. (Sección 13.1)

subcapa Uno o más orbitales con el mismo conjunto de números cuánticos n y l. Por ejemplo, nos referimos a la subcapa $2p$ ($n = 2$, $l = 1$), la cual está compuesta por tres orbitales ($2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$). (Sección 6.5)

superconductividad Flujo "sin fricción" de electrones que se presenta cuando una sustancia pierde toda resistencia al flujo de corriente eléctrica. (Sección 12.1)

superconductividad a alta temperatura Flujo "sin fricción" de corriente eléctrica (superconductividad) a temperaturas superiores a los 30 K, en ciertos complejos de óxidos metálicos. (Sección 12.1)

superconductor Material capaz de conducir una corriente eléctrica sin resistencia aparente cuando se enfría por debajo de una temperatura de transición, T_c. (Sección 12.50)

sustancia pura Materia que tiene una composición fija y propiedades bien definidas. (Sección 1.2)

sustrato Sustancia que experimenta una reacción en un sitio activo de una enzima. (Sección 14.7)

tabla periódica Acomodo de elementos en orden creciente de número atómico, de tal manera que los elementos que tienen propiedades similares se colocan en columnas verticales. (Sección 2.5)

temperatura crítica Temperatura más alta en la que es posible convertir la forma gaseosa de una sustancia a su forma líquida. La temperatura crítica se incrementa cuando aumenta la magnitud de las fuerzas intermoleculares. (Sección 11.4)

temperatura de transición superconductora (T_c) Temperatura por debajo de la cual una sustancia presenta superconductividad. (Sección 12.1)

temperatura y presión estándar (TPE) Se definen como 0 °C y 1 atm de presión; con frecuencia

se utilizan como condiciones de referencia para un gas. (Sección 10.4)

tensión superficial Atracción intermolecular cohesiva que ocasiona que un líquido minimice su área superficial. (Sección 11.3)

teoría Modelo o explicación comprobados que se aplica satisfactoriamente a cierto conjunto de fenómenos. (Sección 1.3)

teoría cinética-molecular Conjunto de suposiciones sobre la naturaleza de los gases. Estas suposiciones, cuando se trasladan a la forma matemática, producen la ecuación del gas ideal. (Sección 10.7)

teoría de los orbitales moleculares Teoría que explica los estados permitidos para los electrones de moléculas. (Sección 9.7)

teoría del campo cristalino Teoría que explica los colores, las propiedades magnéticas y otras más, de los complejos de metales de transición, en términos del desdoblamiento energético de los orbitales *d* del ion metálico mediante la interacción electrostática con los ligandos. (Sección 24.6)

teoría del enlace de valencia Modelo de enlaces químicos en el que un par de electrones de enlace se forma entre dos átomos, debido al traslape de orbitales en los dos átomos. (Sección 9.4)

tercera ley de la termodinámica Ley que establece que la entropía de un sólido cristalino puro a la temperatura absoluta cero, es cero: $S(0\ K) = 0$. (Sección 19.3)

termodinámica Estudio de la energía y sus transformaciones. (Capítulo 5: Introducción)

termoplástico Material polimérico que puede volver a moldearse con facilidad mediante la aplicación de calor y presión. (Sección 12.6)

termoquímica Relación entre la reacción química y el cambio de energía. (Capítulo 5: Introducción)

titulación Proceso de hacer reaccionar una disolución de concentración desconocida, con una de concentración conocida (es decir, con una disolución estándar). (Sección 4.6)

torr Unidad de presión (1 torr = 1 mm Hg). (Sección 10.2)

tostado Tratamiento térmico de una mena para llevar a cabo reacciones químicas que requieren la atmósfera de un horno. Por ejemplo, una mena de sulfuro podría tostarse en el aire para formar un óxido metálico y SO_2. (Sección 23.2)

trabajo Movimiento de un objeto en contra de alguna fuerza. (Sección 5.1)

trabajo presión-volumen (PV) Trabajo realizado por la expansión de un gas contra una presión resistente. (Sección 5.3)

transición *d-d* Transición de un electrón de un compuesto formado por un metal de transición, desde un orbital *d* de menor energía hacia otro de mayor energía. (Sección 24.6)

transistor Dispositivo eléctrico que constituye la parte principal de un circuito integrado. (Sección 12.4)

transmutación nuclear Conversión de un tipo de núcleo a otro. (Sección 21.3)

traslape Grado en el que los orbitales atómicos de átomos diferentes comparten la misma región del espacio. Cuando el traslape entre dos orbitales es grande, se forma un enlace fuerte. (Sección 9.4)

trayectoria libre media Distancia promedio recorrida por una molécula de gas entre colisiones. (Sección 10.8)

tritio Isótopo del hidrógeno cuyo núcleo contiene un protón y dos neutrones. (Sección 22.2)

troposfera Región de la atmósfera terrestre que se extiende desde la superficie hasta aproximadamente 12 km de altitud. (Sección 18.1)

unidad de masa atómica (uma) Unidad basada en el valor de exactamente 12 uma para la masa del isótopo de carbono, que tiene seis protones y seis neutrones en su núcleo. (Secciones 2.3 y 3.3)

unidades del SI Unidades métricas preferidas para su aplicación en la ciencia. (Sección 1.4)

valor de combustión (valor energético) Energía liberada cuando se quema 1 g de material. (Sección 5.8)

vapor Estado gaseoso de cualquier sustancia que normalmente existe como líquido o sólido. (Sección 10.1)

velocidad de reacción Medida de la disminución de la concentración de un reactivo, o del incremento de la concentración de un producto con respecto al tiempo. (Sección 14.2)

velocidad instantánea Velocidad de reacción en un momento específico, a diferencia de la velocidad promedio en un intervalo de tiempo. (Sección 14.2)

vida media Tiempo requerido para que la concentración de una sustancia reactiva disminuya a la mitad de su valor inicial; tiempo requerido para que la mitad de una muestra correspondiente a un radioisótopo particular se desintegre. (Secciones 14.4 y 21.4)

vidrio Sólido amorfo formado por la fusión de SiO_2, CaO y Na_2O. También es posible utilizar otros óxidos para formar vidrios con diferentes propiedades físicas y químicas. (Sección 22.10)

viscosidad Medida de la resistencia de los fluidos a fluir. (Sección 11.3)

volátil Tendencia a evaporarse con facilidad. (Sección 11.5)

vulcanización Proceso de formación de enlaces cruzados entre cadenas de polímeros del caucho. (Sección 12.6)

watt Unidad de potencia; 1 W = 1 J/s. (Sección 20.9)

Índice

Iones comunes

Iones positivos (cationes)

1 +

Amonio (NH_4^+)
Cesio (Cs^+)
Cobre(I) o cuproso (Cu^+)
Hidrógeno (H^+)
Litio (Li^+)
Plata (Ag^+)
Potasio (K^+)
Sodio (Na^+)

2 +

Bario (Ba^{2+})
Cadmio (Cd^{2+})
Calcio (Ca^{2+})
Cobalto(II) o cobaltoso (Co^{2+})
Cobre(II) o cuproso (Cu^{2+})
Cromo(II) o cromoso (Cr^{2+})
Estaño(II) o estanoso (Sn^{2+})
Estroncio (Sr^{2+})
Hierro(II) o ferroso (Fe^{2+})
Magnesio (Mg^{2+})
Manganeso(II) o manganoso (Mn^{2+})
Mercurio(I) o mercuroso (Hg_2^{2+})
Mercurio(II) o mercúrico (Hg^{2+})
Níquel(II) (Ni^{2+})
Plomo(II) o plumboso (Pb^{2+})
Zinc (Zn^{2+})

3 +

Aluminio (Al^{3+})
Cromo(III) o crómico (Cr^{3+})
Hierro(III) o férrico (Fe^{3+})

Iones negativos (aniones)

1 −

Acetato (CH_3COO^- o $C_2H_3O_2^-$)
Bromuro (Br^-)
Cianuro (CN^-)
Clorato (ClO_3^-)
Cloruro (Cl^-)
Dihidrógeno fosfato ($H_2PO_4^-$)
Fluoruro (F^-)
Hidrógeno carbonato o bicarbonato (HCO_3^-)
Hidrógeno sulfito o bisulfito (HSO_3^-)
Hidróxido (OH^-)
Hidruro (H^-)
Nitrato (NO_3^-)
Nitrito (NO_2^-)
Perclorato (ClO_4^-)
Permanganato (MnO_4^-)
Tiocianato (SCN^-)
Yoduro (I^-)

2 −

Carbonato (CO_3^{2-})
Cromato (CrO_4^{2-})
Dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$)
Hidrógeno fosfato (HPO_4^{2-})
Óxido (O^{2-})
Peróxido (O_2^{2-})
Sulfato (SO_4^{2-})
Sulfuro (S^{2-})
Sulfito (SO_3^{2-})

3 −

Arsenato (AsO_4^{3-})
Fosfato (PO_4^{3-})

Constantes fundamentales*

Carga del electrón	e	$= 1.602176487 \times 10^{-19}$ C
Constante de Boltzmann	k	$= 1.3806504 \times 10^{-23}$ J/K
Constante de Faraday	F	$= 9.64853399 \times 10^{4}$ C/mol
Constante de los gases	R	= 0.082058205 L-atm/mol-K
		= 8.314472 J/mol-K
Constante de Planck	h	$= 6.62606896 \times 10^{-34}$ J-s
Masa del electrón	m_e	$= 5.48579909 \times 10^{-4}$ uma
		$= 9.10938215 \times 10^{-31}$ kg
Masa del neutrón	m_n	= 1.008664916 uma
		$= 1.674927211 \times 10^{-27}$ kg
Masa del protón	m_p	= 1.007276467 uma
		$= 1.672621637 \times 10^{-27}$ kg
Número de Avogadro	N	$= 6.02214179 \times 10^{23}$/mol
Pi	π	= 3.1415927
Unidad de masa atómica	1 uma	$= 1.660538782 \times 10^{-27}$ kg
	1 g	$= 6.02214179 \times 10^{23}$ uma
Velocidad de la luz	c	$= 2.99792458 \times 10^{8}$ m/s

*Las constantes fundamentales aparecen en el sitio web del National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología): http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html

Factores de conversión y relaciones útiles

Longitud

Unidad SI: metro (m)

$$
\begin{aligned}
1\text{ km} &= 0.62137\text{ mi}\\
1\text{ mi} &= 5280\text{ ft}\\
&= 1.6093\text{ km}\\
1\text{ m} &= 1.0936\text{ yd}\\
1\text{ in} &= 2.54\text{ cm (exactos)}\\
1\text{ cm} &= 0.39370\text{ in}\\
1\text{ Å} &= 10^{-10}\text{ m}
\end{aligned}
$$

Masa

Unidad SI: kilogramo (kg)

$$
\begin{aligned}
1\text{ kg} &= 2.2046\text{ lb}\\
1\text{ lb} &= 453.59\text{ g}\\
&= 16\text{ oz}\\
1\text{ uma} &= 1.660538782 \times 10^{-24}\text{ g}
\end{aligned}
$$

Temperatura

Unidad SI: kelvin (K)

$$
\begin{aligned}
0\text{ K} &= -273.15\text{ °C}\\
&= -459.67\text{ °F}\\
\text{K} &= \text{°C} + 273.15\\
\text{°C} &= \tfrac{5}{9}(\text{°F} - 32°)\\
\text{°F} &= \tfrac{9}{5}\text{°C} + 32°
\end{aligned}
$$

Energía (derivada)

Unidad SI: joule (J)

$$
\begin{aligned}
1\text{ J} &= 1\text{ kg-m}^2/\text{s}^2\\
1\text{ J} &= 0.2390\text{ cal}\\
&= 1\text{ C} \times 1\text{ V}\\
1\text{ cal} &= 4.184\text{ J}\\
1\text{ eV} &= 1.602 \times 10^{-19}\text{ J}
\end{aligned}
$$

Presión (derivada)

Unidad SI: pascal (Pa)

$$
\begin{aligned}
1\text{ Pa} &= 1\text{ N/m}^2\\
&= 1\text{ kg/m-s}^2\\
1\text{ atm} &= 101{,}325\text{ Pa}\\
&= 760\text{ torr}\\
&= 14.70\text{ lb/in}^2\\
1\text{ bar} &= 10^5\text{ Pa}\\
1\text{ torr} &= 1\text{ mm Hg}
\end{aligned}
$$

Volumen (derivada)

Unidad SI: metro cúbico (m^3)

$$
\begin{aligned}
1\text{ L} &= 10^{-3}\text{ m}^3\\
&= 1\text{ dm}^3\\
&= 10^3\text{ cm}^3\\
&= 1.0567\text{ ct}\\
1\text{ gal} &= 4\text{ ct}\\
&= 3.7854\text{ L}\\
1\text{ cm}^3 &= 1\text{ mL}\\
1\text{ in}^3 &= 16.4\text{ cm}^3
\end{aligned}
$$

Índice de tablas y figuras útiles

El libro proporciona las bases de la química moderna que todo estudiante necesita para su desarrollo profesional y como preparación para cursos de química más complejos. Asimismo, ofrece características que facilitan el aprendizaje y sirven de guía para que los alumnos adquieran una compresión conceptual y las habilidades necesarias para solucionar problemas.

Los primeros cinco capítulos ofrecen una visión microscópica y fenomenológica de la química, mientras los últimos repasan la química de los no metales, los metales, la química orgánica y la bioquímica.

Entre otros temas, sobresalen en esta edición los siguientes:

- Química de materiales modernos.
- Química ambiental.
- Tratamiento de la estructura y enlace de los metales.
- Química nuclear.

MasteringCHEMISTRY

www.masteringchemistry.com

MasteringChemistry® es el sistema de ejercicios y evaluaciones en línea más avanzado que usted encontrará para química; simula el entorno que un alumno encontraría al asistir a una asesoría con su profesor y le proporciona técnicas para resolver problemas. Apoya a los estudiantes de forma *individual* con retroalimentación específica, en función de sus errores, a través de medidas opcionales sencillas, las cuales se presentan en forma de cuadros de ayuda y los guían hacia la respuesta correcta; además, proporciona créditos parciales, da seguimiento a sus métodos y ofrece cientos de caminos diferentes hacia las soluciones.

En la página Web de este libro **www.pearsoneducacion.net/brown** encontrará apoyos importantes para el profesor.

ISBN 978-607-442-021-0

9 786074 420210 90000

PEARSON Educación®

Visítenos en:
www.pearsoneducacion.net